المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



إنتاج كيميائي

الكيمياء العامة

١٠٨ كيم



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي، لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " كيمياء عامة " لمتدربي قسم" إنتاج كيميائي " للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه، أنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الحمد لله و الصلاة و السلام على رسول الله و آله و صحبه

الكيمياء علم واسع وهو كالعلوم الأخرى في نمو مطرد، يجب أن تتغير نظرة الدارس و الباحث فيه إلى النتائج العلمية و النظريات الحديثة بما ينسجم مع تقدم و سائل البحث و المعرفة و تطورها.

أن هذه الحقيبة موجة بشكل أساسي لطلبة الكيمياء في الكليات التقنية حيث تم في هذه الحقيبة معالجة أهم مواضيع الكيمياء و أكثرها عمومية بأسلوب علمي بسيط مدعوماً بالحسابات الرياضية كلما لزم ذلك.

لقد عملنا قدر استطاعتنا أن تكون هذه الحقيبة متضمنة للمبادئ النظرية و الحسابات الأساسية لعدد من المواضيع في علم الكيمياء.

و لكي يجني الطالب الفائدة المرجوة من هذه الحقيبة فإننا ننصحه بالمذاكرة المستمرة و بحل الأسئلة الموجودة في نهاية كل وحدة من وحدات هذه الحقيبة.

وفي الختام نأمل أن ينفعنا الله بها.

و الله الموفق



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الكيمياء العامة

التركيب الذري

التركيب الذري

١

الجدارة:

فهم التركيب الذري للعناصر و علاقته بخواص العناصر الكيميائية.

الأهداف:

- التعرف على التطور التاريخي لمفهوم الذرة و البناء الإلكتروني لها.
- كتابة الترتيب الإلكتروني الصحيح لذرات العناصر المختلفة.
- استخدام الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر لتحديد موقعها في الجدول الدوري، و من ثم الربط بين الموقع في الجدول الدوري وتدرج بعض خواص ذرات العناصر خلال الجدول الدوري.
- استخدام الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر لمعرفة النشاطية الكيميائية.
- حساب الأعداد التأكسدية لذرات العناصر المختلفة.
- إيجاد أعداد الكم الأربعة لإلكترون معين في ذرة.

الوقت المتوقع للدراسة:

عشر ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

1-1:مفهوم الذرة – نظره تاريخية Concept of Atom- Historical view

إن أصل الكلمة الإنكليزية (Atom)(والذي تدعى باللغة العربية بالذرة) يوناني - وهي تعني الشيء الذي لا يقبل الانقسام (Indivisible) حوالي ٤٠٠ سنة قبل الميلاد اقترح الفلاسفة اليونانيين (Greek philosophers) تعريفا للذرة والذي ينص على أن الذرة جسيم صغير جدا لا يمكن رؤيته Invisible مستقلاً بذاته (discrete) غير قابل للانقسام يشكل وحدة بناء المادة(Block Building of Matter)، ومما يجدر ذكره أن هذا التعريف كان نتاج تأمل وتصور فلسفي فقط أو بمعنى آخر لم يستند إلى الأدلة والملاحظات التجريبية.

بين عام ١٨٠٥ – ١٨٠٨ م نشر الإنكليزي جون دالتون أول الفرضيات الحديثة التي تصف وجود وطبيعة الذرة، استند دالتون على الملاحظات والتجارب العلمية التي كانت معروفة آنذاك في صياغة فرضيات نظرية دالتون الذرية، تمتاز هذه الفرضيات بقرب مضمونها من فرضيات النظرية الذرية الحديثة (Modern Atomic Theory) لهذا السبب يعتبر العالم الإنكليزي جون دالتون أبا أو مؤسسا للنظرية الذرية الحديثة

فيما يلي ملخصا لأهم فرضيات دالتون:

١ - جميع المواد تتكون من جسيمات صغيرة جدا – غير قابلة للانقسام تدعى الذرات.

٢ - تمتاز ذرات العنصر الواحد بخواص فيزيائية وكيميائية متطابقة وتختلف عن خواص ذرات العناصر الأخرى.

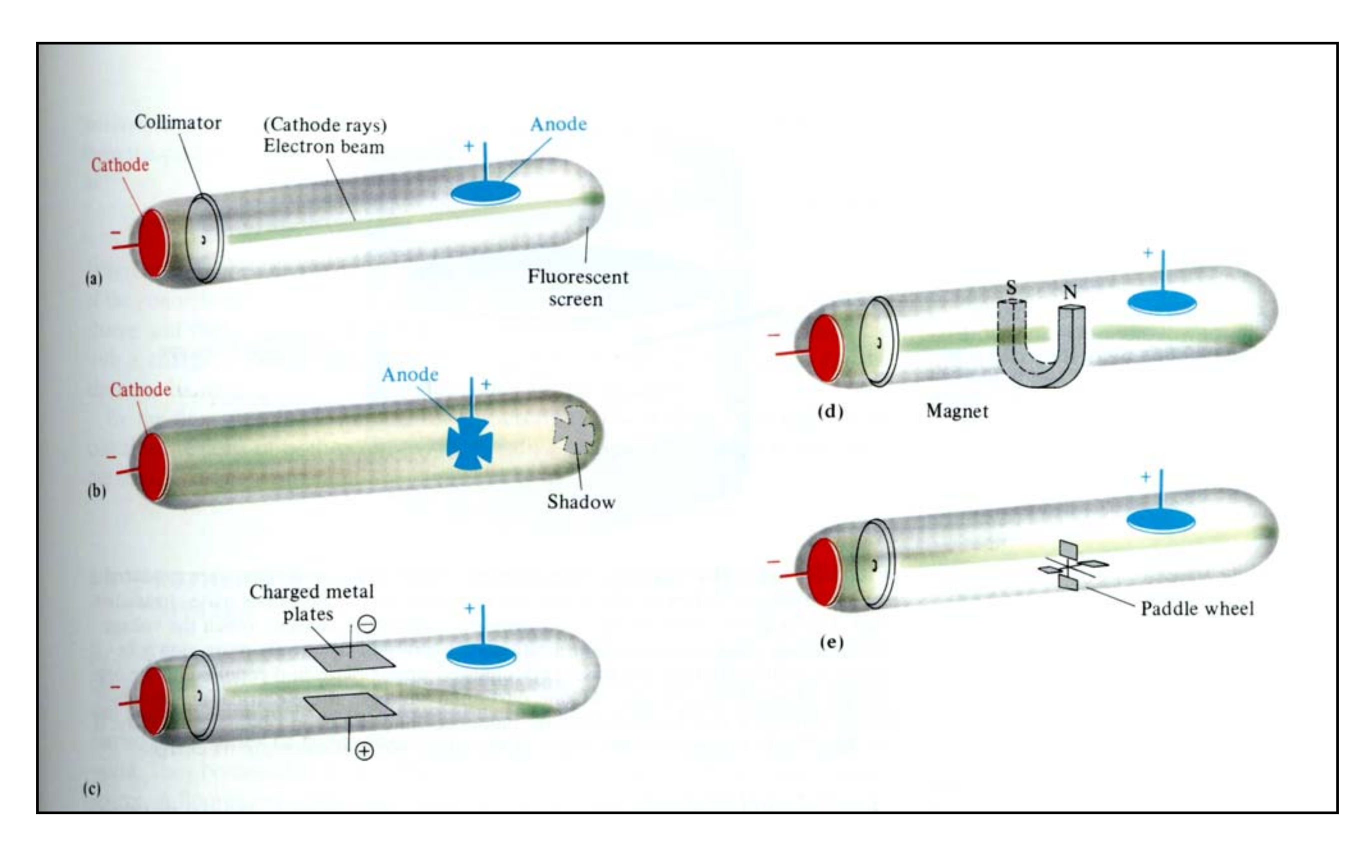
٣ - ذرات العناصر المختلفة يمكنها أن تتحد بإعداد صحيحة بسيطة لتكوين مركبات (Compounds).

علما أن ذرات العناصر المختلفة تفقد معظم خواصها (ماعدا الوزن الذري) عند تكوينها للمركبات.

في عام ١٨٩٧ م قام العالم الإنكليزي جي جي تومسون (J.J.Thomson) بتجربة مستخدما فيها أنبوباً زجاجيا مفرغا من الهواء ومتصلا بملف (Coil) يدعى الملف الشراري أو الوميضي ((Spark Coil) وكما هو موضح في الشكل ١-1 .

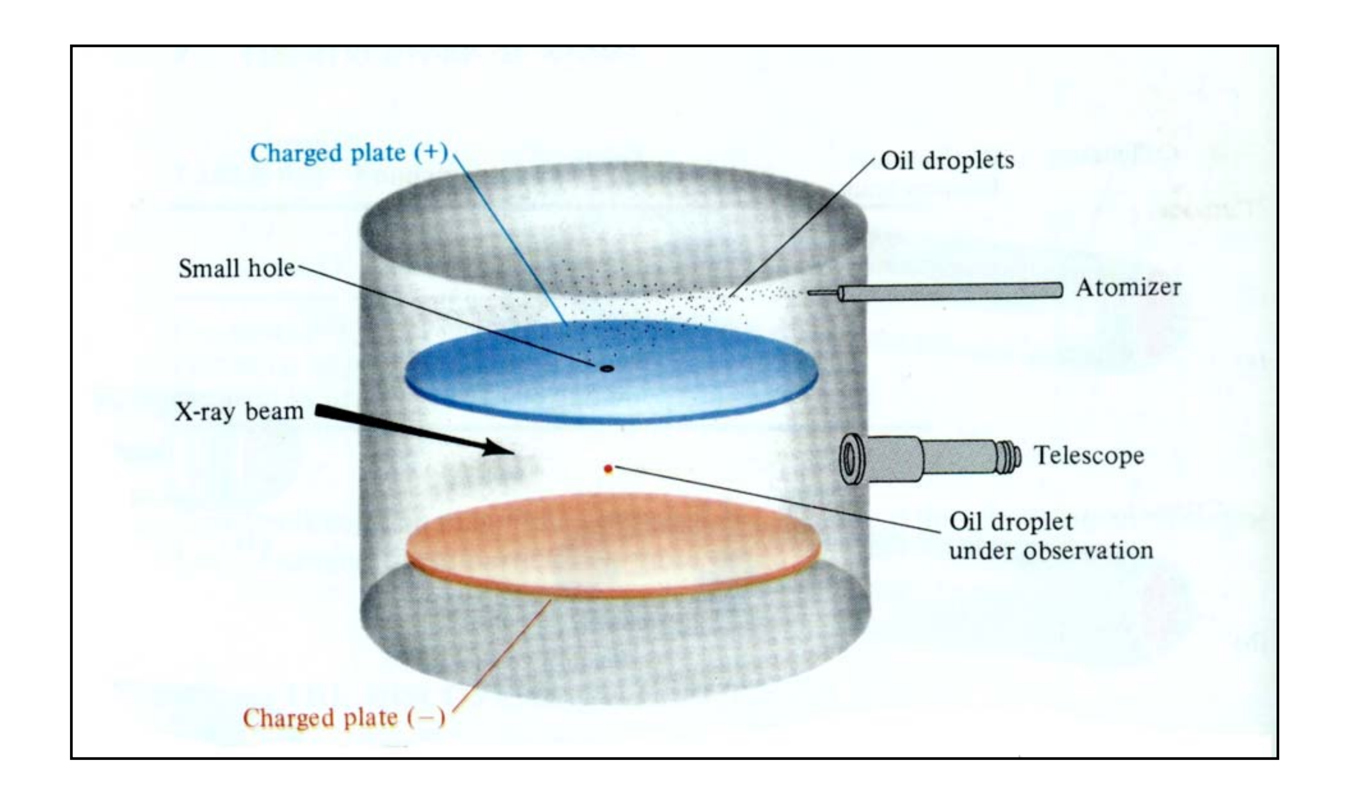
لاحظ تومسون انبعاث شعاعاً من الضوء (A beam of Light) عند تسليط فرق جهد مناسب على طرفي الأنبوب المفرغ (Evacuated Tube) سمي هذا الشعاع الضوئي بالشعاع الكاثودي (Cathode Ray) كما لوحظ انحراف (Deflection) الشعاع الكاثودي عند مروره في كل من المجال الكهربائي (Electrical Field) والمجال المغناطيسي (Magnetic Field).

في ضوء هذه التجربة وما رافقها من ملاحظات توصل تومسون إلى الاستنتاج التالي:
أن الشعاع الكاثودي يتكون من جسيمات (Particles) متناهية في الصغر تحمل شحنة كهربائية سالبة سماها بالإلكترونات، لذلك يعتبر تومسون مكتشف الإلكترون والذي هو أحد مكونات الذرة.



شكل(1-1): تجربة اكتشاف الإلكترون
[المصدر (Ref.): Whitten , etal , General Chemistry with Qualitative Analysis , 3rd ed., Saunders college publishing مصدر رقم ١].

لقد نجح تومسون في إيجاد أو حساب نسبة (Ratio) الشحنة الكهربائية للإلكترون إلى كتلته، بسبب هذه الإنجازات العلمية وفي عام ١٩٠٦ م مُنح العالم تومسون جائزة نوبل (Nobel prize).
في عام ١٩٠٩ م تمكن العالم الأمريكي روبرت مليكان (Robert Milliken) من قياس Measure كمية الشحنة الكهربائية الموجودة على الإلكترون وذلك باستخدام الجهاز المبين مخططة أدناه (الشكل (2-1)).



الشكل (2-1): مخطط جهاز قياس كمية شحنة الإلكترون (المصدر رقم ١).

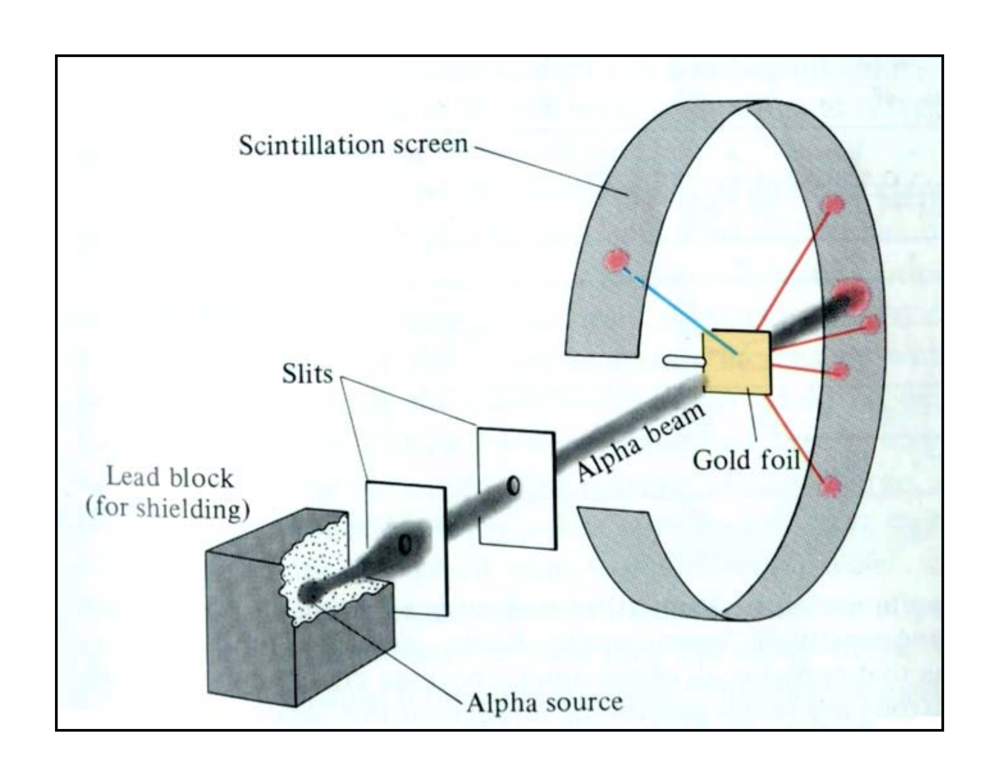
تتضمن تجربة مليكان دفع رذاذ زيت إلى داخل حجرة أو تجويف (Chamber) حيث إن بعض قطرات الزيت وبشكل عشوائي (Randomly) فقدت إلكترون والبعض الآخر اكتسب إلكترون مما أدى إلى تكوين قطرات تحمل شحنة سالبة وأخرى تحمل شحنة موجبة على التوالي، ومن خلال ضبط أو تعديل (Adjustment) للمجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة الموجبة والصفيحة السالبة يمكن التحكم بالحركة العلوية للقطرات سالبة الشحنة، حيث يتم متابعة حركة قطرة الزيت سالبة الشحنة بواسطة ناظور مناسب، ومعرفة معدل سرعة القطرة نحو الأعلى، شدة المجال الكهربائي وكذلك كتلة أو وزن القطرة- قادت مليكان لحساب كمية الشحنة السالبة على قطرة الزيت والتي تساوي كمية الشحنة السالبة على الإلكترون الواحد، وبفضل الجمع (Combination) بين نتائج مليكان ونتائج تجارب تومسون تمكن مليكان من حساب كتلة الإلكترون والتي تساوي $٩,١١ \times ١٠^{-٢٨}$ جم.

في عام ١٩١١م قام العالم الإنكليزي ايرنست رذفورد (Ernest Rutherford) بتجربته الشهيرة المسماة بتجربة رقيقة الذهب (Gold Foil Experiment) والتي كان لها أثر متميز في صياغة النظرية الذرية الحديثة.

في هذه التجربة أسقط رذفورد أشعة ألفا (أشعة ألفا عبارة عن تيار من نويات عنصر الهليوم $_{4}He^{2+}$) على رقيقة الذهب، لاحظ رذفورد ما يلي:

١ - العدد الكبير من جسيمات أشعة ألفا (Alpha particles) مر بمسار مستقيم من خلال الرقيقة.

٢ - عدد قليل يقدربـ $\frac{1}{8000}$ من جسيمات أشعة ألفا المنحرفة عن المسار المستقيم ارتدت وبشكل مستقيم باتجاه مصدر الأشعة.



شكل(1-3): تجربة رذفورد(المصدر رقم ١).

لقد تم تفسير نتائج أو ملاحظات التجربة أعلاه على الشكل التالي:

انحراف العدد القليل من جسيمات أشعة ألفا موجبه الشحنة يشير إلى مرورها بالقرب من جسيم ذري متمركز يحمل شحنة موجبة ، أما الارتداد المستقيم لبعض الأشعة المنحرفة فهذا ناتج عن اصطدامها بالجسيم الذري الموجب.

مرور القسم الأكبر من أشعة ألفا يعني وجود مساحات فارغة (Empty Spaces) بين الجسيم الذري الذي يحمل الشحنة الموجبة و الإلكترونات ذات الشحنة السالبة والتي تحدد حجم الذرة.

التجارب اللاحقة التي قام بها العالم رذفورد كشفت على أن الجسيم الكثيف ذات الشحنة الموجبة (النوية) يحتوي على جسيمات صغيرة تحمل شحنة موجبة تدعى البروتونات (Protons)، سرعان ما أدرك رذفورد أن البروتونات هي ليست المكون الوحيد للنويه وذلك من خلال الفرق بين مجموع كتل هذه البروتونات وكتلة النوية ، لهذا السبب توقع رذفورد وجود جسيمات أخرى متعادلة الشحنة في النوية.

في عام ١٩٣٢ م تمكن العالم الإنكليزي جيمس جادوك (James Chadwick) من اكتشاف الجسيمات النووية المتعادلة والمسماة بالنيترونات (Neutrons).

على الرغم من تجاوز عدد الجسيمات الموجودة في الذرة والمعروفة لدينا في الوقت الحاضر ٩٠ جسيم إلا أن الجسيمات المسماة بالإلكترونات، البروتونات والنيوترونات هي من أكثر هذه الجسيمات استخداما في كتب المستوى الجامعي و ماهو دون ذلك.

الجدول ١ – ١ يوضح بعض ثوابت مكونات الذرة الرئيسية

اسم الجسيم	الرمز	الكتلة الحقيقية	الكتلة نسبة إلى كتلة البروتون
الإلكترون	e^-	٩,١١ × ١٠ $^{-٢٨}$ جم	١ /١٨٣٧
البروتون	P^+	١,٦٧٣ × ١٠ $^{-٢٤}$ جم	١
النيوترون	n	١,٦٧٥ × ١٠ $^{-٢٤}$ جم	١

2-1 : نموذج أو تصور بور للذرة Bohr Model for Atom

في عام ١٩١٣ تقدم العالم الفيزيائي الدنماركي نيلز بور (Neils Bohr) بنموذج يلخص تركيب الذرة والذي يمكن إيجازه بالنقاط التالية:

١ - للذرة نوية موجبة الشحنة ذات كثافة عالية.

٢ - إلكترونات سالبة الشحنة توجد في مدارات دائرية محددة حول النوية كما تسمى هذا المدارات (Orbits) بالمستويات الطاقية (Energy Levels) أو بالأغلفة (Shells).

٣ - تترتب هذه المدارات أو مستويات الطاقة حول النوية بشكل تشترك فيه جميعها بمركز واحد.

استخدمت الحروف P, O, N, M, L, K للإشارة إلى هذه المستويات أو المدارات، المستوى K هو أقرب المستويات إلى النوية، في الوقت الحاضر تستخدم الأرقام ١، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦....... وهكذا للإشارة إلى هذه المدارات، علما بأن المدار ١ هو أقرب المدارات إلى النوية.

٤ - تزداد طاقة هذه المستويات الطاقية كلما ابتعدنا عن النوية لذلك يمكن ترتيب هذه المستويات الطاقية حسب ازدياد طاقتها بالشكل المبين أدناه.

تقل الطاقة →

.......> P > O > N > M > L > K

.........> ٦ > ٥ > ٤ > ٣ > ٢ >١

← تزداد الطاقة

من الواضح أن المستوى k أو ١ القريب من النوية هو أقل المستويات طاقة.

٥ - يحتاج الإلكترون إلى طاقة من أجل أن ينتقل من مستوى طاقي واطئ إلى مستوى طاقي أعلى.

٦ - يتسع المستوى الطاقي المعين إلى عدد أقصى من الإلكترونات يساوي $2n^2$ حيث n تمثل رقم المستوى الطاقي أو الغلاف الرئيسي مثال:

العدد الأقصى من الإلكترونات التي يمكن أن تتواجد في المدار الثالث = ٢× ٣^{٢} = ١٨ إلكترون.

يتضح من كل ما تقدم أعلاه أن رسم مخطط يبين التركيب الذري لذرة عنصر ما وحسب تصور العالم (بور) يعتبر معرفة عدد الإلكترونات، البروتونات و النيوترونات الموجودة في تلك الذرة.

3-1 : العدد الذري والعدد الكتلي Atomic and Mass Numbers

العدد الذري هو عبارة عن عدد البروتونات الموجودة في نويه ذرة العنصر، ولما كانت ذرات العناصر المختلفة في الطبيعة متعادلة كهربائياً فهذا يعني أن عدد البروتونات يساوي عدد الإلكترونات.

لذلك يمكن القول أن

العدد الذري =عدد البروتونات (P^+) = عدد الإلكترونات (e^-).

يعتبر العدد الذري من مميزات ذرات العنصر الواحد حيث لجميع ذرات العنصر الواحد نفس العدد الذري وهو يختلف عن العدد الذري لذرات العناصر الأخرى.

لذلك يمكن استخدام العدد الذري للتميز بين ذرات العناصر المختلفة.

العالم الإنكليزي هنري موسيللي (Henry Moselely) أول من عين الأعداد الذرية لعدد من العناصر باستخدام أشعة اكس (X-Ray).

أما مجموع Sum عدد البروتونات وعدد النيوترونات في نوية ذرة عنصر ما فيدعى بعدد الكتلة ٠

إذن عدد الكتلة = عدد P^+ +عدد n

لقد اتفق أن يكتب عدد الكتلة إلى يسار الرمز الكيميائي للعنصر وفي الزاوية العليا أما العدد الذري فيكتب إلى يسار الرمز الكيميائي وفي الزاوية السفلى للرمز.

مثال توضيحي:

عدد الكتلة ← 23

العدد الذري ← 11

$$^{23}_{11}Na$$

4-1 : وحدة الكتلة الذرية Atomic Mass Unit

نظرا لصغر كتلة الذرة وبالتالي صغر القيمة العددية لهذه الكتلة في حالة استخدام وحدة الكتلة المتعارف عليها (الجرام و مشتقاتة) أقترح استخدام وحدة نسبية تدعى وحدة كتلة الذرة والتي يرمز لها (amu)(قارن الرمز بالعبارة الأجنبية أعلاه) كبديل عن وحدة الجرام ومشتقاته.

يمكن تعريف وحدة كتلة الذرة على أنها جزء من اثنى عشر جزءا من كتلة نظير الكربون -١٢

ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ المثال التالي:

يقال إن وزن ذرة الهليوم (He) تساوي ٤ amu فما هو المقصود بذلك ؟ المقصود وزن ذرة الهليوم تساوي $4\times\frac{1}{12}$ من وزن ذرة نظير الكربون -١٢ ويمكن القول أيضا أن وزن ذرة الهليوم هو $\frac{1}{3}$ وزن ذرة نظير الكربون - ١٢ .

تسمى وحدة كتلة الذرة أحيانا بوحدة الكتلة الموحدة (Unified Mass Unit) ويرمز لها بـ u أو تسمى أحيانا بدالتون (Dalton).

الجدول(1-2) يحتوي على القيم العددية لبعض المفاهيم ذات العلاقة بالتركيب الذري والتي نوقشت في الصفحات السابقة وللعناصر ١٦ الأولى في الجدول الدوري

العنصر	الرمز	العدد الذري	العدد الكتلي	عدد P^+	عدد n	عدد e^-	عدد إلكترونات في المدارات		
الهيدروجين	H	١	١	١	٠	١	١	-	-
الهليوم	He	٢	٤	٢	٢	٢	٢	-	-
الليثيوم	Li	٣	٧	٣	٤	٣	٢	١	
البريليوم	Be	٤	٩	٤	٥	٤	٢	٢	
البورون	B	٥	١١	٥	٦	٥	٢	٣	
الكربون	C	٦	١٢	٦	٦	٦	٢	٤	
النيتروجين	N	٧	١٤	٧	٧	٧	٢	٥	
الأوكسجين	O	٨	١٦	٨	٨	٨	٢	٦	
الفلور	F	٩	١٩	٩	١٠	٩	٢	٧	
النيون	Ne	١٠	٢٠	١٠	١٠	١٠	٢	٨	
الصوديوم	Na	١١	٢٣	١١	١٢	١١	٢	٨	١
المغنيسيوم	Mg	١٢	٢٤	١٢	١٢	١٢	٢	٨	٢
الألمنيوم	Al	١٣	٢٧	١٣	١٤	١٣	٢	٨	٣
السيلكون	Si	١٣	٢٨	١٤	١٤	١٤	٢	٨	٤
الفسفور	p	١٥	٣١	١٥	١٦	١٥	٢	٨	٥
الكبريت	S	١٦	٣٢	١٦	١٦	١٦	٢	٨	٦

5-1 : النظائر والوزن الذري Isotopes and Atomic Weight

النظائر عبارة عن مجموعة من ذرات نفس العنصر متطابقة في الخواص الكيميائية (Chemically Identical) ومتساوية في العدد الذري مختلفة في عدد الكتلة، هذا الاختلاف ناتج عن وجود أعداد مختلفة من النيترونات (n) في نويات هذه الذرات.

معظم العناصر الكيميائية تتكون من نظيرين أو أكثر إلا أن هناك عدداً قليلاً نسبياً (مثل ، الفلور ، الصوديوم ، الألمنيوم) تتكون من نوع واحد من الذرات ، أي ليس لها نظير.

تشكل هذه النظائر نسب مئوية مختلفة في عينة العنصر إلا أن النسبة المئوية للوفرة الطبيعية (Natural Abundance %) لهذه النظائر ثابت لا يعتمد على طبيعة المادة التي تحتوي على هذا العنصر

مثال:

تتشكل عينة من غاز النيون من ثلاث نظائر وحسب النسبية المئوية المبينة الى جوار كل من هذه النظائر.

النظائر هي: $^{20}_{10}Ne$(%٩٠,٩) ، $^{21}_{10}Ne$ (%٠,٣) ، $^{22}_{10}Ne$ (%٨ . ٨)

يلاحظ من هذه النسب أن النظير $^{20}_{10}Ne$ هو أكثر هذه النظائر وفرة في الطبيعة ، هذه النسب ثابتة لا تتغير بتغير العينة أو بمعنى آخر من المستحيل أن تجد نسبة النظير $^{22}_{10}Ne$ -على سبيل المثال- تساوي ١٠ % في عينة طبيعية.

بالإضافة إلى ما تقدم بخصوص تعيين الوزن الذري أو كتلة ذرة عنصرا ما نسبة إلى وزن ذرة نظير الكربون - ١٢ أن عملية حساب الوزن الذري أو بشكل دقيق معدل الوزن الذري لعنصر متعدد النظائر تتطلب خطوة إضافية على ما ذكر سابقا حيث يمكن توضيحها من خلال المثال الآتي:

يتكون عنصر المغنيسيوم Mg من ثلاثة نظائر طبيعية ، الأوزان الذرية و النسبة المئوية لوفرة هذه النظائر موضحة في الجدول أدناه _ احسب الوزن الذري أو معدل الوزن الذري لعنصر المغنيسيوم

النظير	الوفرة %	الوزن الذري
$^{24}_{12}Mg$	٧٨,٧٠	٢٣,٩٨٥٠٤
$^{25}_{12}Mg$	١٠,١٣	٢٤,٩٨٥٨٤
$^{26}_{12}Mg$	١١,١٧	٢٥,٩٨٢٥٩

الوزن الذري = الوفرة %× الوزن الذري للنظير ١ + الوفرة % ×الوزن الذري للنظير ٢ + الوفرة %×الوزن الذري للنظير ٣.

= ٠,٧٨٧٠ ×٢٣,٩٨٥٠٤ + ٠,١٠١٣× ٢٤,٩٨٥٨٤ + ٠,١١١٧ × ٢٥,٩٨٢٥٩

= ١٨,٨٨ + ٢,٥٣١ + ٢,٩٠٢

= ٢٤,٣١٣ amu .

الجدول (3-1) نظائر بعض العناصر.

العنصر	النظير	الوفرة %	الكتلة (amu)	الوزن الذري للعنصر (amu)
البورون	$^{10}_{5}B$	١٩,٦	١٠,٠١٢٩٤	١٠,٨١١
	$^{11}_{5}B$	٨٠,٤	١١,٠٠٩٣١	
الأوكسجين	$^{16}_{8}O$	٩٩,٧٥٩	١٠,٩٩٤٩١	١٠,٩٩٩٤
	$^{17}_{8}O$	٠,٠٣٧	١٦,٩٩٩١٤	
	$^{18}_{8}O$	٠,٢٠٤	١٧,٩٩٩١٦	
الكلور	$^{35}_{17}Cl$	٧٥,٥٣	٣٤,٩٦٨٨٥	٣٥,٤٥٢٧
	$^{37}_{17}Cl$	٢٤,٤٧	٣٦,٩٦٥٩	
الحديد	$^{54}_{26}Fe$	٥,٨٢	٥٣,٩٣٩٦	٥٥,٨٤٧
	$^{56}_{26}Fe$	٩١,٦٦	٥٥,٩٣٤٩	
	$^{57}_{26}Fe$	٢,١٩	٥٦,٩٣٥٤	
	$^{58}_{26}Fe$	٠,٣٣	٥٧,٩٣٣٣	

6-1 : عدد التكافؤ وعدد التأكسد Oxidation Number and Valence Number

كل ذرة تحاول (Attempt) ومن خلال اتحادها مع ذرة أو مجموعة ذرات أن تمتلك غلافاً أو مستوى طاقياً خارجياً تاماً (Complete Outer Energy Level)(هذا يعني أن المستوى الطاقي الأخير للذرة يحتوي على العدد الأقصى من الإلكترونات).

امتلاك الذرة لغلاف أو مستوى طاقي خارجي تام أو مشبع (Saturated) يمكن أن يتم من خلال اكتساب (Gain) أو فقدان (Loss) الذرة لعدد من الإلكترونات أو مشاركة (Sharring) الذرات ببعضها بالإلكترونات.

تسمى الإلكترونات الموجودة في المستوى الطاقي الرئيسي الأخير بإلكترونات التكافؤ (Valence Electrons)، وإلكترونات التكافؤ هي إلكترونات التي يمكنها إن تنتقل من ذرة إلى أخرى أي يمكن إن تفقد من قبل ذرة أو تكتسب من قبل ذرة أخرى وكذلك إن تتشارك فيها الذرات، عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة يسمى بالعدد التكافئي وهو عبارة عن عدد صحيح مطلق (Absolute Number) (عدد بدون أشارة) وللتعبير عن الحالة الكهربائية [نوع الشحنة] للذرة بعد عملية الفقدان أو الاكتساب للإلكترونات تضاف الإشارة + أو – إلى عدد التكافؤ وعلى التوالي يسمى العدد المتكون من العدد التكافئي والإشارة بالعدد التأكسدي (Oxidation Number) أو الحالة التأكسدية (Oxidation State) للذرة.

معرفة العدد التأكسدي يساعد على كتابة الصيغ الكيميائية للمركبات المختلفة وكذلك كتابة وموازنة المعادلات الكيميائية.

فيما يلي بعض القواعد العامة (General Rules) التي تساعد على تعيين الأعداد التأكسدي لعدد كبير من الذرات.

١ - العدد التأكسدي لذرات العناصر الحرة (Free atoms) يساوي صفراً.
٢ - العدد التأكسدي لذرات العناصر المكونة لجزيءات متعددة الذرات المتشابهة يساوي صفراً مثال: O_2، O_3، S_8، N_2، Cl_2 .... إلخ
٣ - العدد التأكسدي لذرة عنصر الهيدروجين في معظم مركباتة يساوي ١+ ما عدا: (except) في المركبات المسماة الهايدرايد (Hydride) (مثال: $LiAlH_4$، $NaBH_4$) حيث يكون عدده التأكسدي فيها يساوي -١.
٤ - في معظم مركبات الأوكسجين – العدد التأكسدي لذرة عنصر الأوكسجين تساوي-٢ ماعدا في المركبات المسماة البيروكسيد (Peroxides).

(مثال: H_2O_2 بيرو كسيد الهيدروجين) حيث يكون العدد التأكسدي لذرة عنصر الأوكسجين فيها يساوي -١ وكذلك في المركبات الناتجة عن اتحاده مع عنصر الفلور كما في المركب OF_2 حيث إن العدد التأكسدي لذرة عنصر الأوكسجين في هذا الصنف من المركبات يساوي +٢.

٥ - العدد التأكسدي لأيون أحادي الذرة يساوي عدد الشحنات الكهربائية للأيون.

مثال: العدد التأكسدي للأيونات Li^+ ، Mg^{2+} ، Al^{3+} هو +١ و +٢ و +٣ على التوالي

٦ - حاصل جمع الأعداد التأكسدية لذرات العناصر الداخلة في تكوين أيون متعدد الذرات يجب ان تساوي عدد الشحنات على الأيون.

مثال: أيون الكبريتات متعدد الذرات SO_4^{2-} يحمل شحنتين كهربائية سالبة لذلك

عدد الشحنات على الأيون = العدد التأكسدي لذرة عنصر الكبريت في الأيون + العدد التأكسدي لذرة الأوكسجين في الأيون

عدد الشحنات على الأيون = ٦ + + (٤ × -٢)

عدد الشحنات على الأيون = ٦ + + (-٨)

عدد الشحنات على الأيون = -٢ لاحظ عدد الشحنات على أيون الكبريتات أعلاه.

٧ - في المركبات التساهمية (Covalent Compounds) والمركبات الأيونية (Ionic Compounds) يجب أن يكون مجموع الأعداد التأكسدية لذرات العناصر الداخلة في تكوين المركب تساوي صفرا.

مثال: Na_2SO_4

= ٢ × العدد التأكسدي للصوديوم + ١ × العدد التأكسدي للكبريت + ٤ × العدد التأكسدي للأوكسجين

= ٢ ×(+١) + ١ × (+٦) + ٤ × (-٢)

= +٢ + ٦ + (-٨)

= صفر

وهذا أن جميع المركبات الكيميائية متعادلة كهر بائيا أي لا تحمل شحنة كهربائية.

٨ - العدد التأكسدي لذرات العناصر الفلزية (Metals) في مركباتها عدد موجب دائما ، العدد التأكسدي لذرات العناصر اللافلزية (Non- Metals) في مركباتها عدد سالبا دائما.

مثال: في ملح الطعام NaCl الذي يتكون من فلز الصوديوم ولا فلز الكلور – العدد التأكسدي للصوديوم + ١ بينما للكلور اللافلز -١.

مثال: عين العدد التأكسدي لذرة عنصر النتروجين في الصيغ الكيميائية التالية:

(آ) N_2O_4 رابع أوكسيد النيتروجين

١ - ما كان هذا المركب ليس بيرو كسيد أو فلوريد [انظر الفقرة ٤ ص12] إذن العدد التأكسدي للأوكسجين = -٢

٢ - من الواضح أن المركب متعادل كهر بائيا [لا يحمل شحنة كهربائية] وعلية ووفقاً للفقرة ٧ ص ١٣ فإن مجموع الأعداد التأكسدية للأوكسجين و النيتروجين يجب أن يكون صفراً – حيث يمكن التعبير عن هذه القاعدة بالطريقة الرياضية الموضحة أدناه.

العدد التأكسدي للأوكسجين ×٤ + العدد التأكسدي للنتروجين ×٢ = صفراً

(-٢) ×٤	+	N ×٢	=	٠
-٨	+	2 N	=	٠
		2N	=	٨ +
+٤	=	N	=	+٨/٢
العدد التأكسدي للنتروجين في N_2O_4 = +٤				

(ب) NH_3 الأمونيا

١ - أما كان هذا المركب ليس هايدرايد – إذن العدد التأكسدي لذرة عنصر الهيدروجين = +١

٢ - لما كان مركب الأمونيا NH_3 متعادل كهر بائيا – إذن مجموع الأعداد التأكسدية لذرة عنصر الهيدروجين و ذرة عنصر النتروجين تساوي صفراً

٣ H	+	N	=	صفر
٣× (+ ١)	+	N	=	صفر
+ ٣	+	N	=	صفر
		N	=	صفر + ٣
		N	=	+٣

العدد التأكسدي لذرة عنصر النتروجين في NH_3 تساوي +٣.

(ج) NO_3^- أيون النتريت (Nitrate)

١ - من الواضح أنه ليس بيرو كسيد أو يحتوي على فلور [انظر القواعد التأكسدية ذات العلاقة] وعلية فإن العدد التأكسدي لذرة عنصر الأوكسجين يساوي -٢ .

٢ - لما كانت هذه الصيغة الكيميائية تمثل أيون – أذن مجموع الأعداد التأكسدية لذرات عنصر الأوكسجين و النتروجين تساوي عدد ونوع الشحنة الموجودة على الصيغة [انظر القاعدة ٦ ص ١٣]

يمكن التعبير على ما جاء أعلاه بما يلي:

(-٢) ٣ + N = -١

-٦ + N = -١

N = -١ + ٦

N =+ ٥

العدد التأكسدي لذرة عنصر النتروجين في الأيون NO_3^- يساوي + ٥ .

(د) N_2 غاز النتروجين

لما كانت هذه الصيغة تمثل جزيئة متعددة الذرات المتشابهة [أو ذرات نفس العنصر]

العدد التأكسدي لذرة عنصر النتروجين في هذه الصيغة يساوي صفراً، لاحظ القاعدة ٢ ص ١٢ .

7-1 : تصنيف العناصر والفعالية الكيميائية

Classification of Elements and Chemical Reactivity

سبق أن ذكر إن ذرات العناصر المختلفة تميل إلى الوصول إلى الحالة التي فيها يحتوي الغلاف الخارجي للذرة على العدد الأقصى من إلكترونات وذلك من خلال فقدان أو اكتساب أو مشاركة بعدد من الإلكترونات مع ذرات أُخر، يمكن استخدام ميول الذرات للفقدان أو الاكتساب أو المشاركة لتصنيف العناصر إلى فلزات، لا فلزات، أشباه الفلزات، وعناصر الغازات المثالية.

١ - الفلزات **Metals**

وهي مجموعة العناصر التي تميل إلى فقدان أو منح إلكترونات إلى ذرة أخرى، لهذا السبب تظهر عناصر هذه المجموعة أعداد تأكسدية موجبة، ومن الأمثلة على هذه المجموعة هي الصوديوم، البوتاسيوم، الحديد، الزئبق، السكانديوم، اليورنيوم.

٢ - اللافلزات **Non Metals**

وهي مجموعة العناصر التي تميل إلى اكتساب إلكترونات، لهذا السبب تظهر عناصر هذه المجموعة أعداد تأكسدية سالبة، ومن الأمثلة على هذه المجموعة عناصر الأوكسجين، الفلور، الكلور، النتروجين و الفسفور.

٣ - أشباه الفلزات **Metalloids Or Semi Metals**

وهي مجموعة العناصر التي تظهر ميول للفقدان أو الاكتساب وحسب الظروف المحيطة بذرات عناصر هذه المجموعة، ومن الأمثلة على هذه المجموعة عناصر البورون، السليكون، الزرنيخ.

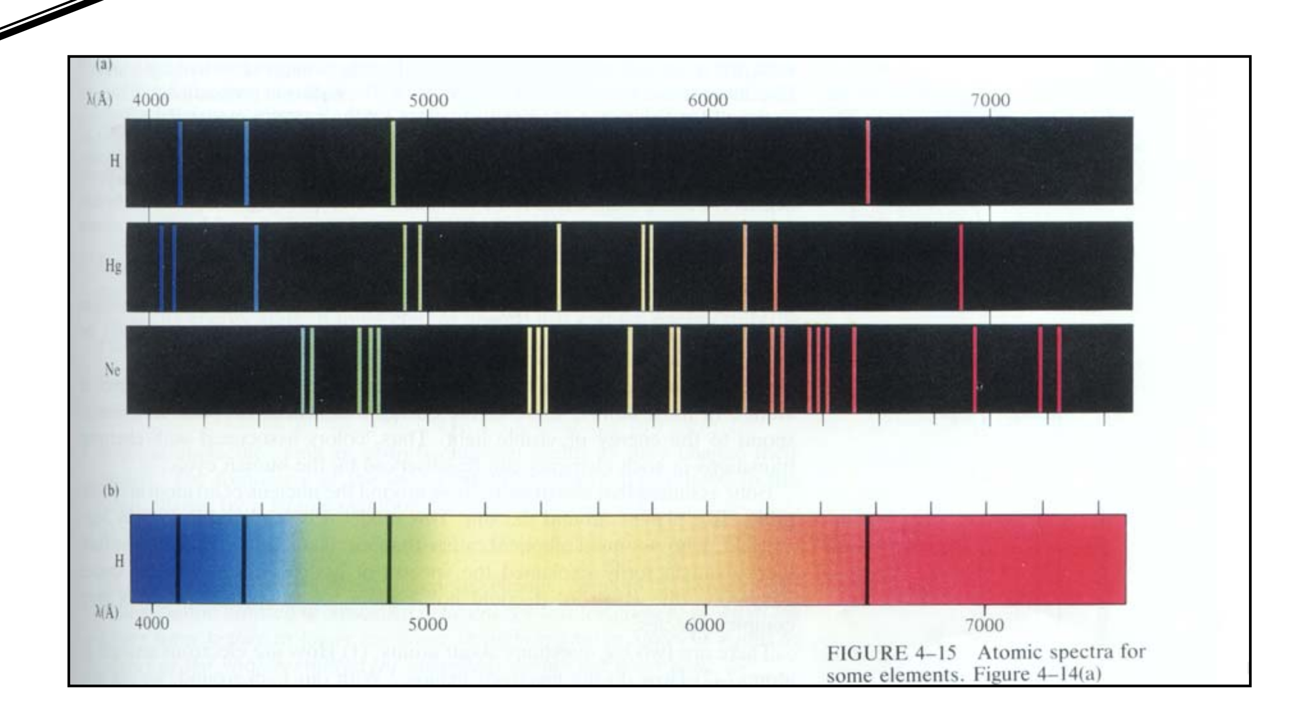
٤ - الغازات المثالية **Noble Gases**

وهي مجموعة العناصر التي لا تميل إلى فقدان أو اكتساب الإلكترونات تحت الظروف الاعتيادية، السبب في ذلك يعود إلى احتواء ذرات هذه المجموعة على غلاف تكافئي يحتوي على العدد الأقصى من الإلكترونات ومن عناصر هذه المجموعة هي الهليوم، النيون، الاركون، الكربتون والزنون.

تتوقف الفعالية الكيميائية (أو النشاطية الكيميائية) على عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة أو المشتركة حيث كلما كان هذا العدد قليل كان العنصر أكثر نشاطية كيميائية.

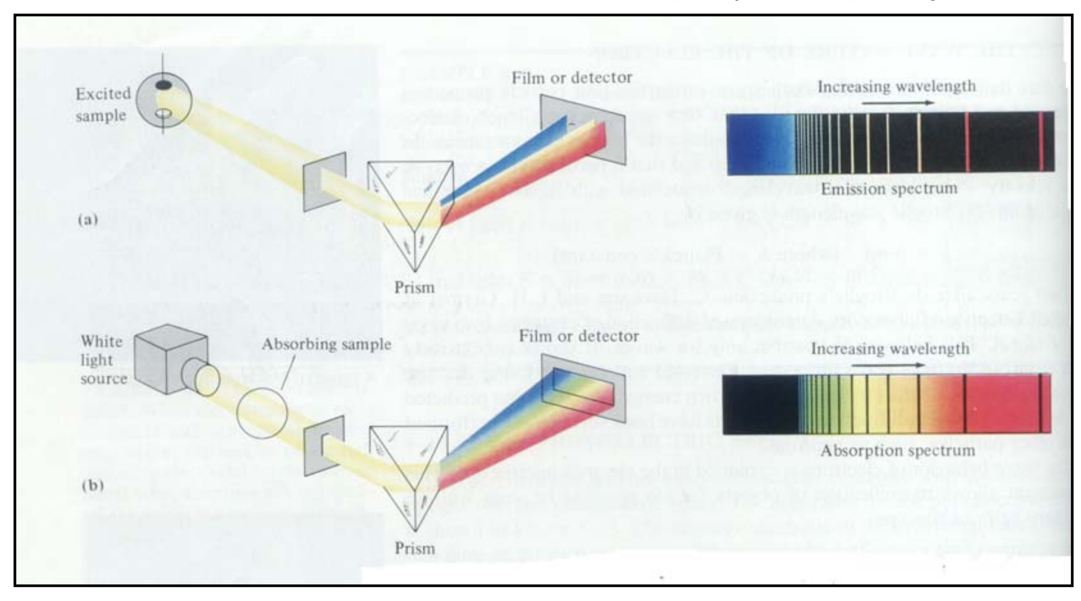
8-1 : الطيف الذري وأعداد الكم Atomic Spectrum and Quantum Numbers

عند مرور تيار كهربائي خلال ذرات عنصر ما في الحالة الغازية (Gas State) وتحت ضغط منخفض فإن ضوء ينبعث من الذرات المهيجة أو المشارة (Excited State) وبتحليل هذا الضوء بواسطة موشور (Prism) نحصل على مجموعة من الخطوط تعرف بالطيف الخطي (Line Spectrum)، يتميز كل خط بطول موجي وتردد محددين كما ويتميز كل عنصر بطيف خطي يختلف عن الطيف الخطي لذرات عنصر آخر، لاحظ الشكل أدناه.



الشكل (4-1) طيف الذري لبعض العناصر(المصدر رقم ١) .

يمكن رؤية بعض هذه الخطوط بالعين المجردة حيث أنها تقع في الجزء المرئي (Visible region) من الطيف الكهرومغناطيسي (Electromagnetic Spectrum) بينما يمكن تسجيل البعض الآخر على فلم فوتوغرافي عندما تقع في المنطقة تحت الحمراء (Infrared) أو فوق البنفسجية (Ultraviolet)، حظت ذرة الهيدروجين والجسيمات الشبيهة بها (مثال: $_{3}Li^{++}$,$_{2}He^{+}$) باهتمام كبير في الدراسات الطيفية وذلك لبساطة تركيبها.



الشكل (5-1) طيف الانبعاث وطيف الامتصاص لذرة الهيدروجين(المصدر رقم ١).

باستخدام نظرية بور أمكن تفسير خطوط الطيف ذات الترددات المحددة في طيف ذرة الهيدروجين على أنها تمثل الطاقة المنبعثة نتيجة لانتقال الإلكترونات من مستويات طاقية مرتفعة إلى مستويات ذات طاقة منخفضة، حيث أشار بور لهذه المستويات بالأحرف N, M, L, K .... إلخ، توافقاً مع الطبيعة الرياضية للنظرية الذرية المسماة بنظرية ميكانيكا الكم (Mechanical Quantum Theory) أُشير لهذه المستويات بعدد يدعى عدد الكم الرئيسي (Principle Quantum Number) وهو يحدد المستوى الطاقي الرئيسي أو المسافة بين النواة ومستوى الطاقي الرئيسي، يرمز لهذا العدد بالحرف n حيث يأخذ قيم عددية صحيحة موجبة (Positive Integer) n =١، ٢، ٣، ٤، ٥، .... إلخ.

عند استخدام أجهزة قياس طيف ذات مقدرة عالية على تحليل خطوط الطيف لوحظ إن خطوط الطيف ليست منفردة بل يتكون البعض منها من مجموعة من الخطوط المتقاربة، تعرف هذه الظاهرة بظاهرة التراكيب الدقيقة، إضافة إلى ذلك لوحظ انقسام بعض الخطوط عند مرورها في مجال مغناطيسي (Magnetic Field) حيث تعرف هذه الظاهرة بتأثير زيمان (Zeeman Effect)

اثبت العالم سمر فلد (Sommerfeid) أن ظاهرة التراكيب الدقيقة في الطيف الخطي ناتجة عن تكون المستويات الطاقية الرئيسية في نظرية بور من مستويات طاقة فرعية أو ثانوية متقاربة جدا في طاقاتها ومختلفة عن بعضها بالشكل، يرمز إلى مستويات الطاقة الثانوية بالأحرف h, g, f, d, p, s ......إلخ.

في نظرية ميكانيكا الكم يشار إلى هذه التراكيب الدقيقة أو مستويات الطاقية الثانوية بعدد يدعى عدد الكم الثانوي (Secondary Quantum Number) ويرمز لهذا العدد بالحرف L حيث يأخذ القيم الصحيحة من صفر إلى (n - ١).

ولتوضيح ذلك دعنا نأخذ المثال التالي:

ماهي القيم العددية لعدد الكم الثانوي (L) إذا كان الإلكترون في المستوى الطاقي الرئيسي n =٣.

كما ذكرنا أعلاه إن L =صفر، ١، ٢، ...... (n - ١) وعلية فإن القيمة العليا لــ L =٣ - ١ =٢ وعليه L يأخذ القيم

L = صفر، ١، ٢

وهذا يعني أن هناك ثلاثة احتمالات (أو ثلاثة مستويات طاقة ثانوية في الغلاف الرئيسي الثالث) لتواجد الإلكترون، ومن أجل التحديد الدقيق لطاقة وشكل مجال تواجد الإلكترون كان لا بد من وجود علاقة بين عدد الكم الثانوي (L) و الإشكال المختلفة لمستويات أو أغلفة الطاقة الثانوية، هذه العلاقة يمكن تلخيصها بما يلي:

نوع مستوى الطاقة الثانوي:		s	p	d	f	......الخ
القيمة العددية لعدد الكم الثانوي L	صفر	١	٢	٣	٤	......الخ

فسرت ظاهرة زيمان على أساس تكون الأغلفة الثانوية من مدارات فردية مستقلة (Individual) (Orbitals) ذات اتجاهات فضائية (Spatial Orientation) متنوعة (انظر الشكل على ص ٢١ + ٢٢) نظرية ميكانيكا الكم تشير إلى الاتجاهات الفضائية لهذه المدارات بعدد يسمى عدد الكم المغناطيسي (Magnetic Quantum Number) ويرمز لهذا العدد ب M_L ، يأخذ هذا العدد جميع الإعداد الصحيحة بين – L مروراً بالصفر إلى + L ويمكن تلخيص ذلك على الشكل التالي :

M_L = +L (أعلى قيمة) ، ... ، .... ، صفر ، .... ، ..... ، - L (أوطأ قيمة)

حيث L = عدد الكم الثانوي

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال التالي:

ماهو عدد الكم المغناطيسي إذا كان عدد الكم الثانوي L يساوي ٢ ؟

M_L =+٢ ، +١ ، 0 ، -١ ، -٢

ولما كان L = ٢ يشير إلى الغلاف الثانوي من نوع d فقيم M_L الخمسة تشير إلى أن للغلاف d خمسة مدارات مستقلة ذات طاقات متساوية و اتجاهات فضائية مختلفة.

فسر كود شميدت وأخرين عام ١٩٢٥ وجود خطوط مزدوجة (Double Line) في طيف الانبعاث (Emission Spectrum) لذرات العناصر المعدنية القلوية (Alkali Metals) بأن للإلكترون إضافة إلى حركتة المدارية حول النواة حركة حول محورة (أو يمكن أن تسمى بالبرم Spin) ومن الطبيعي أن ينتج عن كل من هاتين الحركتين مجالان مغناطيسيان، إذن هناك احتمالان فقط، فأما المجال الناتج عن برم الإلكترون يعزز المجال المغناطيسي الناتج عن حركتة حول النواة أو أن يضعف المجال المغناطيسي الناتج عن حركته حول النواة، وهذا ما يسمى بتأثير برم الإلكترون، ونتيجة لهذا فإن مستوى طاقة الإلكترون الذي يتحرك حركة مدارية ينقسم إلى مستويين طاقيين عندما يبرم الإلكترون أثناء دورانه حول النواة، وبهذا يكون قد تم تفسير ظهور الخطوط المزدوجة في أطياف العناصر.

وللتعبير عن تأثير الحركة البرمية للإلكترون ولإتمام وصف إلكترون معين كان لا بد من استخدام عدد كم رابع يدعى عدد كم البرم (Spin Quantum Number) والذي يرمز له M_s أو يأخذ أحد القيمتين العددتيين + $\frac{1}{2}$ أو - $\frac{1}{2}$ حيث يعتمد ذلك على اتجاه البرم.

خلاصة القول أن أعداد الكم هي مجموعة تتكون من أربعة أعداد [M_S, M_L, L, n] تستخدم

١ - لوصف موقع الإلكترون معين بالنسبة إلى النواة أو بتعبير آخر الطاقة الكلية للغلاف الرئيسي الذي يتواجد فية الإلكترون المحدد وكذلك تحديد بعده عن النواة ، وهذا ما يعبر عنة عدد الكم الرئيسي (n).

٢ - تحديد شكل المجال أو الغلاف الثانوي الذي يتواجد فية الإلكترون وهذا ما يعبر عنة عدد الكم الثانوي (L).

٣ - الاتجاه الفضائي للمدار الذي يتواجد فية الإلكترون المعين، وهذا ما يعبر عنة عدد الكم المغناطيسي (M_L).

٤ - اتجاه الحركة البرمية للإلكترون في المدار، عدد الكم البرم (M_S).

الجدول(1-4) : العلاقة بين أعداد الكم M_L,L,n و الأغلفة الثانوية .

رقم الغلاف الطاقي الرئيسي	الأغلفة الثانوية	عدد الكم الرئيسي n	العدد الكم الثانوي L	قيم عدد الكم المغناطيسي M_L المحتملة
١	1S	١	صفر	صفر
٢	2S	٢	صفر	صفر
	2P		١	-١ ، صفر، +١
٣	3S	٣	صفر	صفر
	3P		١	-١، صفر، +١
	3d		٢	-٢، -١ ، صفر، +١، +٢
٤	4S	٤	صفر	صفر
	4P		١	-١، صفر، +١
	4d		٢	-٢، -١ ، صفر، +١، +٢
	4f		٣	-٣ ، -٢، -١، صفر، +١، +٢، +٣

عند النظر بدقة إلى محتويات الجدول السابق يمكن ملاحظة ما يلي:

١ - التطابق بين القيمة العددية للمستوى الطاقي الرئيسي وعدد الكم الرئيسي (n).

٢ - يحتوي الغلاف الطاقي الرئيسي على أغلفة ثانوية مساوية لرقم الغلاف .

٣ - العدد الصحيح الموجود إلى يسار رموز الأغلفة الثانوية يمثل رقم الغلاف الطاقي الرئيسي.

٤ - يأخذ عدد الكم المغناطيسي القيمة صفراً إذا كانت قيمة عدد الكم الثانوي تساوي صفراً.

9-1 : البناء الإلكتروني للذرة Electron Configuration Of Atom

يتضح مما تقدم أن الأغلفة الرئيسية التي أشار إليها بور في نظريته الذرية تتكون من أغلفة ثانوية متنوعة من حيث الشكل و الطاقة والسعة الإلكترونية وهذه الأغلفة بدورها تتشكل من مدارات متساوية الطاقة ذات اتجاهات فضائية متنوعة، في ضوء هذا يتضح أن البناء الإلكتروني للذرة أو بتعبير آخر التوزيع الإلكتروني داخل الذرة هو أعقد بكثير مما تصوره بور.

القواعد التالية تساعد على تحديد البناء الإلكتروني للذرات المختلفة:

١ - تترتب الأغلفة الثانوية المتنوعة حسب ازدياد طاقتها من اليسار إلى اليمين وعلى النحو المبين أدناه:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 8s

اتجاه ازدياد الطاقة →

على الرغم من أن الأغلفة الثانوية اعلاة لا تترتباً ترتيبا رقميا (Numerical Order) (مثال 4s يتقدم على 3d – أي 3d أكثر طاقة من 4s على الرغم من أن الغلاف الرئيسي الرابع هو أبعد عن النواة من الغلاف الرئيسي الثالث) إلا أنه يمكن تذكر تسلسل الأغلفة الثانوية وذلك من خلال تطبيق قاعدة (n+L) والتي تنص على أن طاقة الأغلفة الثانوية تزداد كلما ازدادت قيمة (n+L) وإذا تساوت قيمة (n+L) لغلافين ثانويين أو أكثر فأقلها طاقة ما له اقل قيمة عددية لعدد الكم n ، حيث n و L تشيران إلى عدد الكم الرئيسي و عدد الكم الثانوي على التوالي.

مثال : أيهما أكثر طاقة 3s أو 4P ؟

يتضح من خلال استخدام القاعدة n+L أن 3s (٣+ صفر =٣) هو اقل من 3p (٣ +١ =٤) أو بتعبير آخر الغلاف 3s يتقدم الغلاف 3p في سلسلة الأغلفة الثانوية أعلاه.

مثال: أيهما أكثر طاقة من بين الأغلفة 6s, 4d, 5p حيث إن قيمة (n+L) لكل منها تساوي ٦ (حاول أن تثبت ذلك بنفسك).

لما كانت القيمة العددية لعدد الكم L لكل من الأغلفة الثانوية d, p, s هي صفر، واحد، اثنين، على التوالي (Respectively) وحسب ما جاء بالجزء الثاني من قاعدة n+L فإن الغلاف 6s هو أكثر هذه الأغلفة طاقتا أو يمكن ترتيب هذه الأغلفة كما هو موضح في الشكل التالي:

4d , 5p , 6s

ازدياد الطاقة →

٢ - من خلال ما تقدم من دراستنا لأعداد الكم تبين إن عدد قيم M_L للأغلفة الثانوية p, s, f, dهي ٧،٥،٣،١ على التوالي (لاحظ ص 20)، هذه الأعداد تمثل المجالات المتوفرة للإلكترونات في

كل غلاف ثانوي. ولما كان قد استخدمنا مصطلح المدار للإشارة إلى مجال تواجد الإلكترون، إذن تحتوي الأغلفة الثانوية f, d, p, s على عدد من المدارات يساوي ٧,٥,٣,١ على التوالي، وللسهولة يمكننا أن نمثل المدار بشكل المربع وعليه يكون شكل الغلاف الثانوي كما هو موضح في صيغة الجدول أدناه.

نوع الغلاف	عدد المدارات	تمثيل المدارات بالشكل المربع
s	١	□
p	٣	□□
d	٥	□□□□□
f	٧	□□□□□□□

٣ - السعة القصوى (Maximum Capacity) للمدار الواحد من الإلكترونات هي اثنان. لذلك تكون السعة القصوى من الإلكترونات في الأغلفة الثانوية f, d, p, s هي ٢، ٦، ١٠، ١٤ على التوالي.
في حالة التعبير عن المحتوى الإلكتروني للأغلفة الثانوية فإن عدد الإلكترونات الموجودة في كل غلاف ثانوي يكتب في أعلى رمز الغلاف وكما هو موضح أدناه.

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$,...........

مما هو جدير بالذكر أن المدار يمكن أن يكون فارغ من الإلكترونات أو أن يحتوي على إلكترون واحد فقط لكن المدار الواحد لا يمكن أن يحتوي على أكثر من إلكترونين.

٤ - أحيانا يعُبر عن الإلكترون بشكل السهم ↑ لذا في حالة وجود إلكترون واحد أو بتعبير آخر أول إلكترون يكتب داخل المدار (بالشكل المربع) يمثل بالشكل [↑] أي اتجاه السهم (إلكترون) يكون إلى الأعلى ،أما في حالة وجود العدد الأقصى من الإلكترونات في المدار الواحد يكون اتجاه إلكترون الثاني إلى الأسفل [↑↓] .

يتم التمييز بين الإلكترونين في المدار الواحد بواسطة عدد كم البرم حيث يعطى إلى السهم المتجه إلى الأعلى القيمة $M_S = +\frac{1}{2}$ إما الإلكترون الثاني المتجه إلى الأسفل يعطى القيمة $M_S = -\frac{1}{2}$.

لذلك يمكن القول لا يمكن لإلكترونين في ذرة واحدة ان يكون لهما نفس قيم أعداد الكم الأربعة. وهذا ما يدعى بقاعدة باولي للاستبعاد(Pauli Exclusion Principle).

سؤال:لماذا لا يمكن تمثيل الكترونين في مدار واحد باحد الشكلين التاليين؟



٥ - قاعدة هوند(Hund's Rule) - تنص على ان الإلكترونات تتوزع بصورة منفردة في مدارات متساوية الطاقة قبل ان تبدأ بالازدواج. ولتوضيح بعض ما تقدم علاه ناخذ المثال التالي.

مثال: اكتب او مثل الأغلفة الثانوية ns^1, ns^2, np^2, np^3, np^5, nd^5, nd^7, nd^{10} باستخدام المربع والسهم للاشارة للمدار والالكترون؟

الاجابة:

الغلاف الثانوي	تمثيل الغلاف باستخدام المربع والسهم
ns^1	[↑]
ns^2	[↑↓]
np^2	[↑][↑][ ]
np^3	[↑][↑][↑]
np^5	[↑↓][↑↓][↑]
nd^5	[↑][↑][↑][↑][↑]
nd^7	[↑↓][↑↓][↑][↑][↑]
nd^{10}	[↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]

مثال: اكتب الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر $_{3}Li$, $_{8}O$, $_{11}Na$ مستخدما

(أ) سلسلة الأغلفة الثانوية.

(ب) المربع والسهم.

$_{3}Li$: $1s^2$ $2s^1$

[↑↓] [↑]

$_{8}O$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]

$_{11}Na$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑]

مثال:

اكتب اعداد الكم الأربعة للالكترون الأخير في كل من الأغلفة الثانوية المبينة في الجدول ادناه.

ملاحظة: تحديد الإلكترون الأخير في الأغلفة الثانوية المبينة أدناه يتكلب أولا كتابة الترتيب الإلكتروني لهذه الأغلفة باستخدام المربع والسهم ومن ثم تحديد الإلكترون الأخير وفقا لقاعدة هوند.

الأغلفة الثانوية	الترتيب الإلكتروني باستخدام المربع والسهم	أعداد الكم			
		n	L	M_L	M_S
$1s^2$	[↑↓]	١	صفر	صفر	- 1 / 2
$3s^2$	[↑↓]	٣	صفر	صفر	- 1 / 2
$2p^3$	[↑] [↑] [↑]	٢	١	١+	+ 1 / 2
$4p^5$	[↑↓] [↑↓] [↑]	٤	١	صفر	- 1 / 2
$3d^5$	[↑] [↑] [↑] [↑] [↑]	٣	٢	٢+	+1 / 2
$3d^7$	[↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [↑]	٣	٢	١-	- 1 / 2
$4d^3$	[↑] [↑] [↑] [ ] [ ]	٤	٢	صفر	+ 1 / 2
$4f^6$	[↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [ ]	٤	٣	٢+	+ 1 / 2
$5f^{13}$	[↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑]	٥	٣	٢+	- 1 / 2

ملاحظة: الإلكترون الأخير معلم بـ (ـــ) للتمييز عن باقي الإلكترونات فقط.

من المثال أعلاه يمكن الاستنتاج أنه ليس هناك إلكترونين في ذرة لهما نفس أعداد الكم الأربعة.

مثال: (أ) اكتب الترتيب الإلكتروني للذرات والأيونات التالية:

$_{15}P^{3-}$, $_{15}P^{3+}$, $_{15}P$, $_{8}O^{2-}$, $_{8}O$, $_{7}N^{4+}$, $_{7}N^{3-}$, $_{7}N$, $_{1}H^{+}$, $_{1}H$

وذلك باستخدام: (أ) سلسلة الأغلفة الثانوية. (ب) المربع والسهم.

$_{1}H$: $1S^1$

$_{1}H^+$: $1S^0$

$_{7}N$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^3$

$_{7}N^{3-}$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^6$

$_{7}N^{4+}$ $1S^2$ $2S^2$ $2P^0$

$_{8}O$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^4$

$_{8}O^{2-}$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^6$

$_{15}P$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $4P^3$

$_{15}P^{3+}$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $4P^0$

$_{15}P^{3-}$: $1S^2$ $2S^2$ $2P^6$ $3S^2$ $4P^6$

لاحظ بشكل دقيق الفرق (الزيادة أو النقصان) بين الترتيب الإلكتروني للذرة وأيونها أو أيوناتها.

ملاحظة: العلامة (ـ) تشير إلى الإلكترون ما قبل الأخير و الذي ما نحتاجه للإجابة على الفرع (ب) من هذا المثال على خلاف هذا ليس هناك حاجة إلى وضع (ـ).

(ب) عين أعداد الكم الأربعة للإلكترون ما قبل الأخير في الذرات والأيونات (ما عدا الهيدروجين وأيونه) في الفرع (أ) من هذا المثال.

الذرة أو الأيون	أعداد الكم			
	n	L	M_L	M_S
$_{7}N$	٢	١	صفر	+٢/١
$_{7}N^{3-}$	٢	١	صفر	-٢/١
$_{7}N^{4+}$	٢	صفر	صفر	-٢/١
$_{8}O$	٢	١	+١	+٢/١
$_{8}O^{2-}$	٢	١	صفر	-٢/١
$_{15}P$	٤	١	صفر	+٢/١
$_{15}P^{3+}$	٣	صفر	صفر	+٢/١
$_{15}P^{3-}$	٤	١	صفر	-٢/١

1-9-1 : الترتيب الإلكتروني للعناصر الانتقالية الأساسية
Electronic Configuration of the main Transition Elements

تُعرف العناصر الانتقالية الأساسية بأنها مجموعة العناصر المعدنية التي تمتلك ذراتها أو أحد أيوناتها غلاف ثانوي من نوع nd (حيث n تشير إلى الغلاف الطاقي الرئيسي) ممتلئ جزئياً (Partially Filled) المقصود بالممتلئ جزئياً هو الا يكون الغلاف الثانوي nd فارغاً من الإلكترونات أو يحتوي على العدد الأقصى (١٠) من الإلكترونات ، بالإضافة إلى ما تقدم يمكن تعريف العناصر الانتقالية بأنها مجموعة العناصر المعدنية التي لذراتها الحرة أو أحد أيوناتها ترتيب الكتروني ينتهي بواحدة مما يلي:

$nd^9, nd^8, nd^7, nd^6, nd^5, nd^4, nd^3, nd^2, nd^1$.

أحيانا تسمى هذه المجموعة من العناصر الانتقالية بمجموعة عناصر المجمع d (d-Block Elements) وهي تشتمل على ثلاث سلاسل Series من العناصر وهي:

١. السلسلة الانتقالية الأولى - وتتكون من:

سكانديوم ($_{21}Sc$) ، تيتيوم ($_{22}Ti$) ، فنيديوم ($_{23}V$) ، كروم ($_{24}Cr$) ، منغنيز ($_{25}Mn$) ، حديد($_{26}Fe$) ، كوبلت ($_{27}Co$) ، نيكل ($_{28}Ni$) ، نحاس ($_{29}Cu$) .

ينتهي ترتيب عناصر هذه المجموعة بـــ $3d^x$ (حيث x تشير إلى عدد الإلكترونات علماً أن هذا العدد لا يساوي الصفر أو عشرة)

٢. السلسلة الانتقالية الثانية - تتكون من:

يتريوم ($_{39}Y$)، زركونيوم ($_{40}Zr$)، نايوبيوم ($_{41}Nb$)، مولبدنيوم ($_{42}Mo$)، تكنيشيوم ($_{43}Tc$)، روثينيوم ($_{44}Ru$)، روديوم ($_{45}Rh$)، بليديوم ($_{46}Pd$)، فضة ($_{47}Ag$)، ينتهي ترتيب عناصر هذه المجموعة بـ $4d^x$.

٣. السلسلة الانتقالية الثالثة - وتتكون من:

الهافنيوم ($_{72}Hf$)، تنتلوم ($_{73}Ta$)، تنجستن ($_{74}W$)، رينيوم ($_{75}Re$)،أوزميوم ($_{76}Os$)، إريديوم ($_{77}Ir$)،بلاتنوم ($_{78}Pt$)، الذهب ($_{79}Au$).

على الرغم من أن هذه السلسلة تبدأ بلنثينوم ($_{57}La$) إلا أنه لا يعتبر أحد أعضاء هذه السلسلة وذلك لأسباب خارجة عن مستوى هذا المنهج، وينتهي الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة بـ $5d^x$.

فيما يلي بعض القواعد الخاصة بالترتيب الإلكتروني لذرات وأيونات العناصر الانتقالية:

١. غالباً ما ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات وأيونات العناصر الانتقالية بالأغلفة الثانوية ns^2، $(n-1)d^x$ (حيث x= ١ - ٣ ، ٦ - ٨).

مثال: اكتب الترتيب الإلكتروني لذرة $_{22}Ti$ وذرة $_{23}V$.

$_{22}Ti : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3P^6\ 4s^2\ 3d^2$
$_{23}V :\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$

٢. تكون طاقة الغلاف الثانوي (n-1)d المشبع أو نصف المشبع اقل من طاقة الغلاف الثانوي ns وعليه يكون الترتيب الإلكتروني للذرة أو الأيون التي تملك غلافاً (n-1)d مشبعاً أو نصف مشبع كما هو موضح بالمثال أدناه.

$_{25}Mn : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5 4s^2$

يتضح من هذا المثال أن طاقة الغلاف (n-1)d المشبع أو نصف المشبع اقل من طاقة الغلاف ns.

٣. أما في حالة احتياج الغلاف الثانوي (n-1)d إلى إلكترون واحد فقط للوصول إلى حالة الإشباع أو نصف الإشباع وسبب كون طاقة الازدواج الإلكتروني في الغلاف ns و (n-1)d يصبح الترتيب الإلكتروني لمثل هذه الحالة أو الحالات المتشابهة كما هو مبين في المثال التالي.

مثال: اكتب الترتيب الإلكتروني للذرات $_{24}Cr$ ، $_{29}Cu$.

$_{24}Cr : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5 4s^1$
$_{29}Cu :\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10} 4s^1$

يتضح من خلال المثال أعلاه أن (n-1)d وصل إلى حالة نصف الإشباع – كما في $_{24}Cr$ – و إلى حالة الإشباع – كما في $_{29}Cu$ – قبل امتلاء الغلاف الثانوي ns .

نتيجة لهذا انخفض المستوى الطاقي للغلاف (n-1)d المشبع أو نصف المشبع إلى اقل من طاقة الغلاف ns.

سؤال: تظهر مجموعة العناصر الانتقالية صفات كيميائية و فيزيائية متقاربة. هل تتوقع أن تظهر ذرة $_{29}Cu$ خواص عنصر انتقالي ؟ و لماذا؟

٤. عند التأين تفقد ذرات و أيونات العناصر الانتقالية إلكترونات الغلاف الثانوي ns أولا و من ثم إلكترونات الغلاف (n-1)d .

مثال: اكتب الترتيب الإلكتروني للذرات و الأيونات التالية:

$_{21}Sc$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^1$
$_{21}Sc^+$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^1$
$_{21}Sc^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0 3d^1$
$_{21}Sc^{3+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^0$

سؤال: أي الأيونات أعلاه لا يظهر خواص أيونات العناصر الانتقالية ؟ ولماذا ؟

2-9-1 : الترتيب الثماني المستقر
Stable Octet Configuration

ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات عناصر الغازات المثالية (ما عدا ذرة عنصر الهليوم, ^4_2He) وكذلك أيونات بعض العناصر الأخرى بالترتيب الإلكتروني الخارجي $ns^2\ np^6$.
يوصف هذا الترتيب بالترتيب الثماني المستقر وذلك بسب ماهو معروف من استقرارية كيميائية للذرات والأيونات والتي ينتهي ترتيبها الإلكتروني بـ $ns^2\ np^6$ و كذلك لوجود ثمانية إلكترونات فيه.

$_{18}Ar$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6}$
$_{36}Kr$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 2d^{10}\ \underline{4s^2\ 4p^6}$
$_{11}Na^+$: $1s^2\ \underline{2s^2\ 2p^6}$

قد يُفسر هذا الترتيب وجود ذرات العناصر المثالية في الطبيعة على شكل ذرات مفردة وكذلك ارتفاع طاقة تأينها بالمقارنة مع طاقات التأين الأولى لذرات العناصر التي تقع معها في نفس الدورة.

10-1 : الجدول الدوري Periodic Table

على الرغم من قيام عدد من العلماء بترتيب بعض أو جميع العناصر الكيميائية المعروفة في وقتهم في إشكال معينة ووفقا للأسس محددة وبفترة زمنية سبقت زمن إعلان العالم الروسي ديمتري أي مندليف إلا أن مندليف يعتبر واضع أول جدول تترتب فيه العناصر الكيميائية المعروفة آنذاك وفقا لأوزانها الذرية والتدرج في الخواص [دورية الخواص] وذلك سنة ١٨٦٩ ميلادي.
أعطى مندليف الأفضلية (preference) إلى التدرج في الخواص على الوزن الذري للعنصر في حالة عدم اتفاق خواص العنصر ذات الوزن الذري المناسب مع خواص العنصر الذي يسبقه أو يتقدم عليه. بالإضافة إلى ذلك ومن الأمور التي يشهد بها إلى مندليف هو توقعه وجود عناصر ذات أوزان ذرية وخواص محددين

لم تكن معروفة في زمانه ولهذا السبب فقد ترك مجالات محددة شاغرة في جدوله المقترح حيث ثبت صحة ودقة توقعاته فيما بعد اكتشاف هذه العناصر.

في أوائل القرن التاسع عشر وبعد عمله مع أطياف أشعة اكس (X-ray Spectra) أعلن هنري موسيلل (Henery Moselely) القانون الدوري (Periodic Law) والذي ينص على أن خواص العناصر تعتبر دالة دورية (Periodic Function) لأعدادها الذرية. وبهذا يكون قد أسس لاعتماد العدد الذري بدلا من الوزن الذري لترتيب العناصر في الجدول الدوري.

في الوقت الحاضر يتكون الجدول الدوري من سبع صفوف أفقية (Horizontal Rows) وثمانية عشر صفا عموديا (Vertical Rows) حيث تسمى بالدورات (Periods) والزمر (Groups) على التوالي.

تبدأ كل دورة بذرة عنصر تمتلك إلكتروناً واحداً فقط في غلافها التكافئي وتنتهي بذرة عنصر تمتلك غلاف تكافئياً تاماً، توصف الدورات الثلاث الأولى بالدورات القصيرة حيث تتشكل من ٢، ٨، ٨ عناصر على التوالي، الدورة الرابعة والدورة الخامسة تتشكل كل منها من ١٨ عنصراً إما الدورة السادسة فتتشكل من ٣٢ عنصرا بينما الدورة السابعة من ٢٢ عنصرا، أغلب عناصر الدورة السابعة عناصر مشعة غير طبيعية.

توصل الاتحاد العالمي للكيمياء النظرية والتطبيقية IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) عام ١٩٨٤م إلى اعتماد الأرقام العربية (1,2,3,.....) بدلا من الأرقام الرومانية (I,II,III,IV,.....) في ترقيم الزمر (أو المجموعة).

يمكن تقسيم الجدول الدوري إلى أربعة مجمعات رئيسية وذلك حسب نوع الغلاف الثانوي الأخير الذي يظهر في الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر التي تشكل هذه المجمعات.

١ـ عناصر المجمع(أو القطاع) **s** **S-Block Elements**

ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات عناصر هذا المجمع بالغلاف الثانوي S، يتكون هذا المجمع من زمرتين من العناصر التي تسمى بالمعادن الخفيفة (Light Metals).

(أ) زمرة المعادن القلوية (alkali metals).

(ب) زمرة معادن الأتربة القلوية (alkali earth metals) .

٢ـ عناصر المجمع p　　　**P-Block Elements**

ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات عناصر هذا المجمع بالغلاف الثانوي P. يضم هذا المجمع ست زمر [من الزمرة ١٣ إلى الزمرة ١٨]، تسمى الزمرة الثامنة عشرة [أو أحيانا تسمى الزمرة صفراً] بزمرة الغازات المثالية، أما الزمرة السابعة عشر فتسمى بزمرة الهالوجينات.

٣ـ عناصر المجمع d　　　**d- Block Elements**

ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات عناصر هذا المجمع بالغلاف الثانوي.d تسمى العناصر التي ينتهي الترتيب الإلكتروني لذراتها أو أحد أيوناتها بالغلاف nd^x (حيث x = ١إلى٩) بالعناصر الانتقالية الأساسية.

٤ـ عناصر المجمع f　　　**f-Block Elements**

ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات هذا المجمع بالغلاف الثانوي f، تسمى عناصر هذا المجمع بالعناصر الانتقالية الداخلية (Inner – Transition Metals)، يتكون هذا المجمع من سلسلتين من العناصر وهما:

(أ) سلسلة اللانثايد (Lanthanide Series)،ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات هذه السلسلة بالغلاف 4f .

(ب)سلسلةالإكتايد (Actinide Series) ينتهي الترتيب الإلكتروني لذرات هذه السلسلة بالغلاف الثانوي 5f .

وأخيرا تسمى عناصر المجمع d وعناصر المجمع f بالمعادن الثقيلة (Heavy Metals) .

من الممكن تحديد موقع [الدورة والزمرة] ذرة أي عنصر في الجدول الدوري من خلال كتابة الترتيب الإلكتروني الصحيح للذرة، يمثل رقم الغلاف الرئيسي الأخير [غلاف التكافؤ] رقم الدورة بينما يمثل عدد الإلكترونات الموجودة فيه رقم الزمرة.

مثال:حدد الدورة أو المجموعة[الموقع] الذي ينتمي إليهما عنصر $_{14}Si$ (السليكون).

للإجابة على هذا المثال يوصى باتباع الخطوات التالية:

(أ): كتابة الترتيب الإلكتروني للذرة

$_{14}Si : 1s^2\ 2s^2\ 2p^{6-}\ 3s^2\ 3p^2$

(ب): تحديد الغلاف الرئيسي الأخير وذلك بوضع خط مستقيم تحته.

$\underline{3S^2\ 3P^2}$

3: رقم الغلاف الرئيسي يمثل رقم الدورة.

2+2: مجموع الإلكترونات في الغلاف الرئيسي الأخير يمثل رقم الزمره.

∴ ينتمي السليكون $_{14}Si$ إلى الدورة الثالثة المجموعة الرابعة.

(جـ): في حالة وجود أكثر من ذرة يرسم مخطط بسيط لجدول توضح عليه أرقام الدورات والزمر _ وكما هو موضح أدناه.

		الزمرة	
		1	2
الدورة	2	$_{13}Li$	
	3	$_{11}Na$	
	4		
	5		$_{38}Sr$

11-1 : بعض الخواص الدورية لذرات العناصر

توجد علاقة بين دورية الخواص لذرات العناصر المختلفة وبين دورية الترتيب الإلكتروني لهذه الذرات أو موقع ذرات هذه العناصر في الجدول الدوري.

من هذه الخواص – على سبيل المثال – أنصاف الأقطار الذرية و الأيونية، طاقة التأين و السالبية الكهربائية.

1-11-1 : أنصاف الأقطار الذرية و الأيونية Radii of Atoms and ions

توصف الذرة بأن ليس لها حجم (Size) ثابت وذلك لصعوبة قياس حجم أو نصف قطر ذرة في ظل النظريات الحديثة، السبب في ذلك يعود إلى

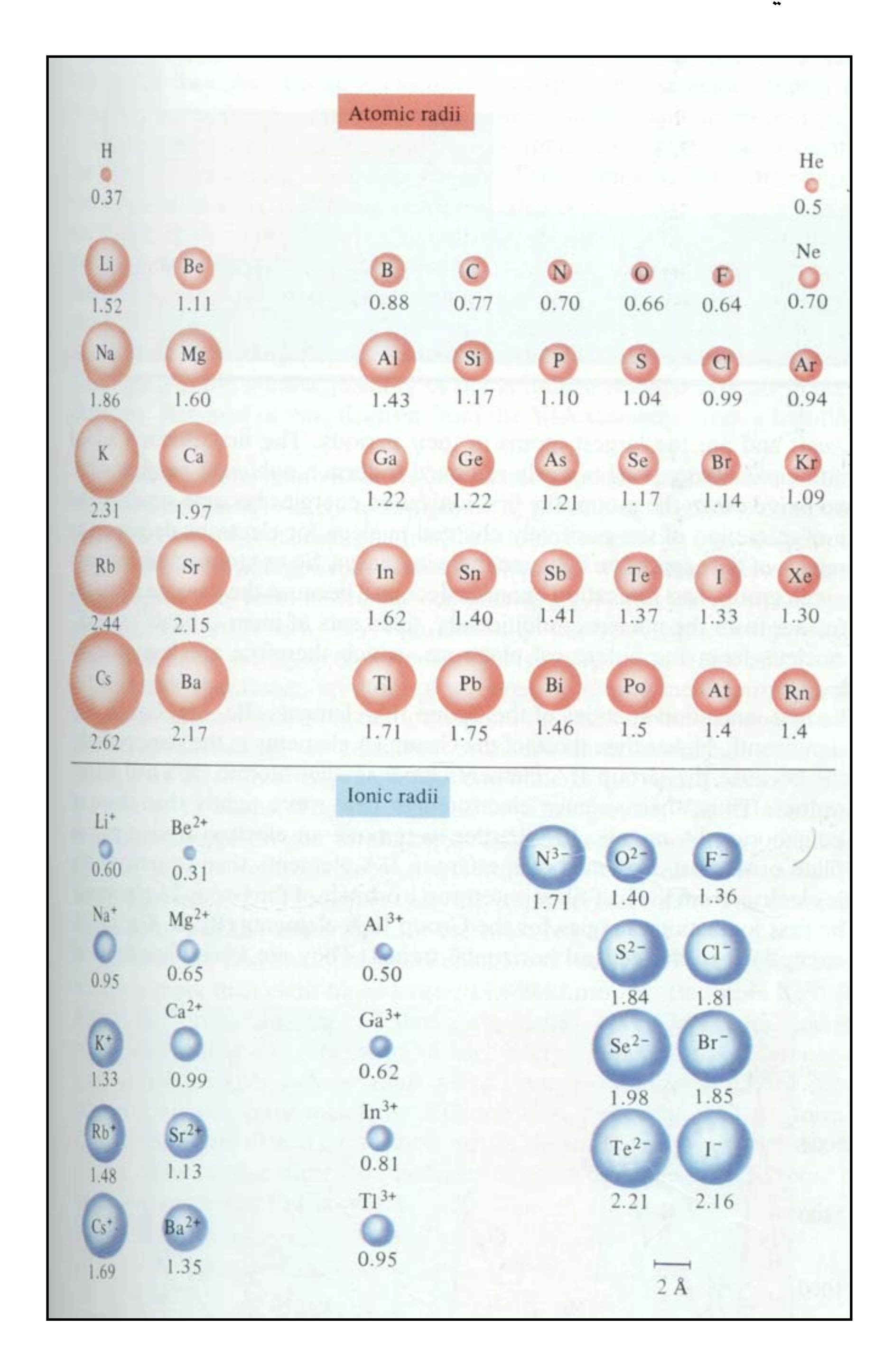
١. صعوبة فصل أو الحصول على ذرة بشكل مفرد.
٢. إلى انتشار (Diffuse) الشحنة الإلكترونية و غالباً ما يكون هذا الانتشار انتشاراً غير متجانس.

لذلك لجأ العلماء إلى قياسات غير مباشرة و تقريبية.

يعين نصف قطر ذرة معدن من خلال قياس المسافة (Distance) بين نوى ذرتي عنصر في الحالة الصلبة ومن ثم تقسم هذا المسافة على اثنين. يسمى الناتج بنصف القطر الذري (Atomic Radius)، يمكن القيام في مثل هذه القياسات باستخدام تقنية انحراف أشعة اكس (X-Ray diffraction).

أما أنصاف أقطار ذرات العناصر اللامعدنية [أو اللافلزات] والتي توجد على شكل جزيئات متكونة من نوع واحد من الذرات - مثل جزيءة غاز الكلور Cl_2 –يعين نصف قطر مثل هذه الذرات بقياس المسافة

بين نوى الذرتين المترابطتين برابط تساهمي ثم تقسم المسافة على اثنين حيث يسمى الناتج بنصف القطر او بنصف القطر التساهمي (Covalent Radius) .



الشكل (1-6): أنصاف الأقطار الذرية والأيونية لبعض العناصر(المصدر رقم ١).

فحص دقيق لمحتويات الشكل أعلاه يؤدي إلى القواعد التالية:

١. تقل أنصاف أقطار ذرات عناصر الدورة الواحدة [ما عدا ذرة عنصر الغاز المثالي] مع ازدياد العدد الذري لذرات هذه العناصر، وذلك بسبب زيادة قوى التجاذب بين النواة الموجبة وإلكترونات الغلاف الرئيسي الأخير مما يؤدي إلى انكماش حجم الذرة وبالتالي صغر نصف قطرها. حجم الذرة يتناسب طرديا مع نصف القطر.

الزيادة في قوى التجاذب ناتجة عن زيادة مفرطة في الشحنة الموجبة للنواة يرافقها عدم تغير في المسافة بين النواة وإلكترونات الغلاف الرئيسي الأخير عند زيادة العدد الذري لذرات الدورة الواحدة.

أما خروج ذرة العنصر الغازي المثالي عن هذه القاعدة فتم تفسيره على أساس ازدياد قوى التنافر(Repulsion Force) بين إلكترونات الغلاف الرئيسي الخارجي المشبع في مثل هذه الذرات مما يسبب تباعد الإلكترونات في هذا الغلاف وبالتالي ازدياد حجم ونصف قطر الذرة.

٢. تزداد أنصاف أقطار ذرات عناصر المجموعة الواحدة مع زيادة العدد الذري لذرات هذه العناصر وذلك لأن الزيادة القليلة الحاصلة في كمية الشحنة الموجبة للنواة لا تتناسب مع الزيادة الكبيرة الحاصلة في المسافة بين النواة وإلكترونات الغلاف الخارجي نتيجة إضافة الإلكترونات إلى غلاف رئيسي جديد كلما ازداد العدد الذري لذرات عناصر المجموعة الواحدة. عدم التناسب يؤدي إلى ضعف تأثير قوى جذب النواة للإلكترونات مما يؤدي إلى تباعدها وبالتالي زيادة حجم ونصف قطر.

مثال: رتب كل من مجاميع ذرات العناصر التالية حسب ازدياد نصف القطر.

(أ) ${}_{5}B$, ${}_{7}N$, ${}_{4}Be$.

ملاحظة: للإجابة عن مثل هذا السؤال يجب اتباع الخطوات التالية:

١. كتابة الترتيب الإلكتروني لجميع هذه العناصر وتعين الغلاف الرئيسي الأخير.
٢. تعيين المجموعة والدورة لكل من هذه العناصر.
٣. رسم جدول بسيط يبين موقعهما في الجدول الدوري.
٤. تطبيق كلا القاعدتين السابقتين او إحداهما.

حيث يمكن تلخيص ما جاء في ١ إلى ٢ أعلاه بالجدول التالي:

العنصر	الترتيب الإلكتروني	الدورة	المجموعة
$_4Be$	$1s^2 \quad 2s^2$	2	2
$_5B$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$	2	3
$_6N$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	2	5

		الزمرة			
		2	3	4	5
الدورة	2	$_4Be$	$_5B$		$_7N$

يتضح من ذلك أن ذرات عناصر هذه المجموعة تنتمي إلى نفس الدورة. لذلك نطبق ما جاء في القاعدة الخاصة بذرات عناصر الدورة الواحدة .

$$\xrightarrow[\text{ازدياد نصف القطر}]{_7N,\ _5B,\ _4Be}$$

$_6C,\ _9F,\ _{14}Si$ (ب)

ذرات العناصر	الترتيب الإلكتروني	الدورة	المجموعة
$_6C$	$1s^2\ \underline{2s^2\ 2p^2}$	2	4
$_9F$	$1s^2\ \underline{2s^2\ 2p^5}$	2	7
$_{14}Si$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2 3p^2}$	3	4

		الزمرة			
		4	5	6	7
الدورة	2	$_{6}C$			$_{9}F$
	3	$_{14}Si$			

يلاحظ أن العناصر الثلاث أعلاه تنتمي إلى دورتين مختلفتين ومجموعتين مختلفتين لذلك يجب تطبيق القاعدتين السابقتين .

١) $_{6}C > {}_{9}F$ ‏ ‏ ‏ ٢) $_{14}Si > {}_{6}C$

$\therefore\ _{14}Si > {}_{6}C > F$ ←

ازدياد نصف القطر

(٣) نصف قطر الأيون الموجب اصغر من نصف قطر ذرته. بالإضافة إلى ذلك يقل نصف قطر الأيون الموجب بازدياد عدد الشحنة الموجبة على الأيون، السبب في ذلك هو ازدياد تأثير قوى جذب النواة على إلكترونات الغلاف الخارجي مع نقصان عدد الإلكترونات.

مثال:

$_{7}N,\ _{7}N^{+3},\ _{7}N^{+4},\ _{7}N^{+5}$

يقل نصف القطر →

يزداد نصف القطر ←

(٤) نصف قطر الأيون السالب أكبر من نصف قطر ذرته. يزداد نصف قطر الأيون السالب بازدياد عدد الشحنات السالبة عليه.

السبب في ذلك يعود إلى تناقص تأثير شحنة النواة الموجبة على إلكترونات الغلاف الخارجي كلما ازداد عدد الإلكترونات.

مثال:

$_{8}O^{=},\ _{8}O^{-},\ _{8}O$

يزداد نصف القطر ←

يقل نصف القطر →

2-11-1 : السالبية الكهربائية Electronegativity

تعرف السالبية الكهربائية أو الكهروسلبية على أنها قياس قوة أو شدة ميول ذرة عنصر في جزيئة (Molecule) على جذب (Attract)الإلكترونات المكونة للرابط الكيميائي الموجودة بينها وبين ذرة أخرى نحوها.

يتضح من هذا التعريف أن السالبية الكهربائية هي إحدى الخواص التي تتميز بها الذرة عندما تكون متحدة مع غيرها من الذرات وليس في حالتها المفردة أو الحرة.

تحديد القيمة العددية للسالبية الكهربائية لذرات العناصر المختلفة بين ٤ (أعلى قيمة) و ٠,٨ (اقل قيمة) يعتبر إلى حد ما قياس عشوائي (Arbitrary Scale) –يسمى هذا المقياس بمقياس بولنك (Pauling Scale). لاحظ الجدول أدناه.

Metals
Nonmetals
Metalloids

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 2.1																	2 He
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne
11 Na 1.0	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar
19 K 0.9	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.4	23 V 1.5	24 Cr 1.6	25 Mn 1.6	26 Fe 1.7	27 Co 1.7	28 Ni 1.8	29 Cu 1.8	30 Zn 1.6	31 Ga 1.7	32 Ge 1.9	33 As 2.1	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr
37 Rb 0.9	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.3	41 Nb 1.5	42 Mo 1.6	43 Tc 1.7	44 Ru 1.8	45 Rh 1.8	46 Pd 1.8	47 Ag 1.6	48 Cd 1.6	49 In 1.6	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe
55 Cs 0.8	56 Ba 1.0	57 La 1.1 *	72 Hf 1.3	73 Ta 1.4	74 W 1.5	75 Re 1.7	76 Os 1.9	77 Ir 1.9	78 Pt 1.8	79 Au 1.9	80 Hg 1.7	81 Tl 1.6	82 Pb 1.7	83 Bi 1.8	84 Po 1.9	85 At 2.1	86 Rn
87 Fr 0.8	88 Ra 1.0	89 Ac 1.1 †															

*	58 Ce 1.1	59 Pr 1.1	60 Nd 1.1	61 Pm 1.1	62 Sm 1.1	63 Eu 1.1	64 Gd 1.1	65 Tb 1.1	66 Dy 1.1	67 Ho 1.1	68 Er 1.1	69 Tm 1.1	70 Yb 1.0	71 Lu 1.2
†	90 Th 1.2	91 Pa 1.3	92 U 1.5	93 Np 1.3	94 Pu 1.3	95 Am 1.3	96 Cm 1.3	97 Bk 1.3	98 Cf 1.3	99 Es 1.3	100 Fm 1.3	101 Md 1.3	102 No 1.3	103 Lr 1.5

شكل (7-1) قيم السالبية الكهربائية للعناصر(المصدر رقم ١).

يلاحظ أن المعادن تمتاز بسالبية كهربائية واطئة بينما العناصر اللافلزية تمتاز بسالبية كهربائية عالية نسبيا ، حيث يكون للعنصر اللافلزي المسمى الفلور أعلى قيمة سالبية كهربائية (٤) بينما اقل العناصر سالبية كهربائية هو معدن الفرانسيوم (Fr=0.8).

يمكن تلخيص دورية هذه الصيغة في الجدول الدوري على النحو التالي:

١. تقل قيم السالبية الكهربائية لذرات عناصر المجموعة الواحدة[ما عدا مجموعة عناصر الغازات المثالية والعناصر الانتقالية] مع ازدياد العدد الذري لذرات تلك العناصر.

مثال: $_{7}N > _{15}P > _{33}As > _{51}Sb$

تزداد السالبية الكهربائية ←

تقل السالبية الكهربائية →

٢. تزداد السالبية الكهربائية لذرات عناصر الدورة الواحدة [ما عدا دورات العناصر الانتقالية] مع ازدياد العدد الذري لتلك العناصر.

مثال:

$$_{9}F > _{8}O > _{7}N > _{6}C$$

تقل →

تزداد ←

مثال: رتب ذرات العناصر $_{13}AI, _{5}B, _{9}F, _{7}N$ حسب ازدياد السالبية الكهربائية.

ملاحظة: نتبع نفس الخطوات المستخدمة للإجابة على المثال الموجود على ص ٣٦.

ذرات العناصر	الترتيب الإلكتروني	الدورة	المجموعة
$_{5}B$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	2	3
$_{7}N$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	2	5
$_{9}F$	$1s^2\ 2s^2\ 2p_5$	2	7
$_{13}Al$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$	3	3

		الزمرة				
		3	4	5	6	7
الدورة	2	$_5B$		$_7N$		$_9F$
	3	$_{13}Al$				

كما هو واضح من الجدول أعلاه أن ثلاثاً من هذه الذرات تنتمي إلى دورة واحدة واثنتين من هذه الذرات تنتمي إلى مجموعة واحدة بينما ذرة واحدة تشترك مع الأخريات بالدورة والمجموعة. لذلك نستخدم القاعدتين السابقتين لترتيب هذه المجموعة وعلى الشكل التالي:

(دورة واحدة) $_9F > _7N > _5B$

تقل السالبية ⟵ (مجموعة واحدة) $_5B > _{13}Al$

$\therefore \quad _9F > _7N > _5B > _{13}Al$

تقل السالبية ⟵

تزداد السالبية ⟶

3-11-1 : طاقة التأين Ionization Energy

تعرف طاقة التأين (I E) أو جهد التأين (I P) بأنها اقل كمية من الطاقة اللازم بذلها لنزع إلكترون واحد من ذره في الحالة الغازية وفي أدنى حالات الطاقة و تكوين الأيون غازي أحادي الشحنة الموجبة في أدنى حالات الطاقة.

يمكن تلخيص ما جاء أعلاه بالمعادلة التالية:

$$A_{(g)} + E_1 \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}$$

حيث إن

A (g) ذرة غازية في أدنى حالات الطاقة

A^+ (g) أيون غازي أحادي الشحنة الموجبة في أدنى حالات الطاقة

E_1 اقل طاقة لازمة لنزع إلكترون من A (g)

e^- إلكترون

لوحظ أن اقل طاقة لازمة لنزع إلكترون ثاني من $A_{(g)}$ هي أكبر بكثير من الطاقة المستخدمة لنزع الإلكتروني الأول، والطاقة المستخدمة لنزع الإلكترون الثاني هي اقل من اقل طاقة لازمة لنزع الإلكترون الثالث وهكذا.

لذا تقسم طاقات التأين وحسب عدد الإلكترونات المنزوعةالى طاقة التأين الأول ($I\,E_1$) طاقة التأين الثاني($I\,E_2$) وطاقة التأين الثالث($I\,E_3$) وهكذا.

$$A^{+}_{(g)} + E_2 \rightarrow A^{2+}_{(g)} + e^{-}$$
$$A^{2+}_{(g)} + E_3 \rightarrow A^{3+}_{(g)} + e^{-}$$
$$IE_1<IE_2<IE_3<.....$$

تزداد طاقة التأين →

تقل طاقة التأين ←

تفسر هذه الزيادة في طاقات التأين المختلفة إلى زيادة قوى التجاذب بين النواة الموجبة والإلكترونات المتبقية.

يمكن القول أن التعريف أعلاه الخاص بطاقة التأين يمثل تعريف طاقة التأين الأولى (IE_1).

جدول(5-1): قيم طاقات تأين بعض العناصر.

العنصر	الرمز	طاقات التأين بوحدة كيلو جول/مول		
		الأولى	الثانية	الثالثة
بريليوم	$_{4}Be$	٨٩٩	١٧٥٧	١٤٨٤٩
بورون	$_{5}B$	٨٠١	٢٤٢٧	٣٦٦٠
مغنيسيوم	$_{12}Mg$	٧٣٨	١٤٥١	٧٧٣٣
ألمنيوم	$_{13}AI$	٥٧٨	١٨١٧	٢٧٤٥
سليكون	$_{14}Si$	٧٨٧	١٥٧٧	٣٢٣٢

يمكن تلخيص دورية طاقة التأين الأولى في الجدول الدوري على النحو التالي:

١. تقل(Decrease) طاقة التأين الأولى لذرات عناصر المجموعة الواحدة [ما عدا العناصر الانتقالية] مع ازدياد العدد الذري لها، لاحظ الجدول (5-1)، يفسر هذا على أنه نتيجة مباشرة لازدياد أنصاف أقطار أو حجوم ذرات المجموعة الواحدة مما يضعف من تأثير قوة جذب النواة للإلكترونات، لهذا السبب تكون الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون قليلة نسبيا كلما ازداد العدد الذري لذرات عناصر الدورة الواحدة.

في ضوء هذه القاعدة يمكن ترتيب ذرات بعض عناصر المجموعة الثانية على النحو التالي:

$$_{4}Be,\ _{12}Mg,\ _{20}Ca,\ _{38}Sr \longrightarrow$$

تقل طاقة التأين الأولى

٢. تزداد (Increasing) طاقة التأين الأولى لذرات عناصر الدورة الواحدة [يستثنى من ذلك دورات العناصر الانتقالية] مع ازدياد العدد الذري لها، السبب في ذلك تناقص حجم أو نصف قطر هذه الذرات مع ازدياد العدد الذري لها ، مما يجعل الإلكترونات تحت تأثير متزايد لقوة جذب النواة وبالتالي ارتفاع الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من هذه الذرات، الزيادة في طاقة التأين الأولى لذرات الدورة الواحدة زيادة متقطعة وليست مستمرة، فهي تزداد مثلا من العنصر الأول إلى الثاني في نفس الدورة، ثم تقل من الثاني [مثلا Mg =٧٣٨] إلى الثالث[Al =٥٧٨] وتزداد مرة أخرى من الثالث إلى الرابع إلى الخامس ثم تقل من الخامس[مثلاN =١٤٠٢] إلى السادس[O=١٣١٤كيلوجول/مول] ثم تزداد من السادس إلى السابع إلى الثامن، للعنصر الثامن أعلى طاقة تأين في الدورة.

السبب في انخفاض طاقة التأين للعنصر الثالث مقارنة بالعنصر الثاني يمكن توضيحه كما يلي: نزع إلكترون من الغلاف الثانوي المشبع $2s^2$ (الغلاف الخارجي الأخير لذرة العنصر الثاني في الدورة الواحدة) يتطلب طاقة أعلى من الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الغلاف الثانوي غير المشبع $2p^1$ (الغلاف الخارجي الأخير لذرة العنصر الثالث في الدورة الواحدة) وذلك للاستقرارية العالية للأغلفة المشبعة ونصف المشبعة.

ولنفس السبب يمكن أن يعلل انخفاض طاق تأين ذرة العنصر السادس مقارنة بذرة العنصر الخامس في نفس الدورة حيث إن العنصر السادس ينتهي ترتيبه الإلكتروني بالغلاف غير المشبع $2p^4$ بينما ذرة العنصر الخامس ينتهي ترتيبها الإلكتروني بالغلاف نصف المشبع المستقر $2p^3$.

مثال: رتب ذرات العناصر $_{16}S$,$_{34}Se$,$_{17}CI$ حسب ازدياد جهد أو طاقة التأين الأولى.

ملاحظة: نتبع نفس الخطوات المستخدمة للإجابة على المثال الموجود على ص ٣٦.

العنصر	الترتيب الإلكتروني	الدورة	المجموعة
$_{16}S$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^4}$	3	6
$_{17}CI$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^5}$	3	7
$_{34}Se$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ \underline{4s^2\ 5p^4}$	4	6

زمره / دوره	6	7
3	$_{16}S$	$_{17}CI$
4	$_{34}Se$	

حسب القاعدة (١) ص٤٢

$$_{34}Se < {}_{16}S$$

ازدياد طاقة التأين →

حسب القاعدة(٢) ص٤٣

$$_{16}S < {}_{17}Cl$$

ازدياد طاقة التأين →

بجمع القاعدتين نحصل على

$$_{34}Se < {}_{16}S < {}_{17}Cl$$

ازدياد طاقة التأين →

أسئلة :

١ - ما اسم مؤسس النظرية الذرية الحديثة؟

٢ - كيف استدل العالم الإنكليزي تومسون على أن الجسيمات التي تكون الأشعة الكاثودية تحمل شحنة سالبة؟

٣ - كيف استدل العالم رذفورد على وجود مساحات فارغة في التركيب الذري؟

٤ - ماذا يعني ارتداد جسيمات الأشعة السينية بخط مستقيم في تجربة رذفورد الشهيرة (تجربة صفيحة الذهب) ؟

٥ - اذكر فرضيات نظرية بور الذرية؟

٦ - ارسم مخطط يوضح التركيب الذري لذرة الفسفور $^{31}_{15}P$ حسب تصور العالم الفيزيائي الدنماركي بور؟

٧ - احسب العدد الأقصى من الإلكترونات التي يحتمل تواجدها في الغلاف الخامس؟

٨ - احسب عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في الذرات $^{32}_{16}S$, $^{40}_{20}Ca$ ؟

٩ - احسب معدل الوزن الذري لذرة عنصر الحديد من المعلومات المتوفرة في الجدول أدناه؟

النظير	كتلة النظير (a m u)	٪ الوفرة الطبيعية
^{54}Fe	٥٣,٩٣٩٦	٥,٨٢
^{56}Fe	٥٥,٩٣٤٩	٩١,٦٦
^{57}Fe	٥٦,٩٣٥٤	٢,١٩
^{58}Fe	٥٧,٩٣٥٤	٠,٣٣

١٠ - احسب العدد الذري التأكسدي لذرة (S) في S_8, SO^{2-}_4 , SO_2, H_2SO_4

١١ - تعتبر ذرة الصوديوم $_{11}Na$ كيميائيا أنشط من ذرة المغنيسيوم $_{12}Mg$. لماذا؟

١٢ - ما أساس تصنيف العناصر إلى فلزات/لا فلزات، أشباه الفلزات والغازات المثالية؟

١٣ - ما القيمة أو القيم العددية التي يمكن أن يتخذها كل من أعداد الكم الأربعة. وما الخاصية التي يصفها كل عدد؟

١٤ - ما هي أوجه الشبه والاختلاف بين الغلافين الثانويين 3p, 2p ؟

١٥ - ما العددالاقصى من الإلكترونات التي لها عدد الكم البرم يساوي $-\frac{1}{2}$ في الغلاف الثانوي $3d^6$ ؟

١٦ - ما العدد الأقصى من الإلكترونات التي لها عدد الكم المغناطيسي يساوي -٣ في الغلاف $4f^{14}$ ؟

١٧ - ما قيمة عدد الكم المغناطيسي للغلاف الثانوي $5S^1$ ؟ وماذا تعني هذه القيمة عمليا؟

١٨ - رتب الأغلفة التالية الثانوية 4d, 5f, 6s حسب ازدياد طاقتهما. بين رياضيا كيف توصلت إلى إجابتك؟

١٩ - اكتب الترتيب الإلكتروني للذرات والأيونات التالية: $_{14}Si$, $_{20}Ca^{2+}$, $_{29}Cu^{+}$, $_{29}Cu^{2+}$, $_{17}Cl^{-}$؟

(ب) اكتب أعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير في الغلاف الثانوي الخارجي الأخير لهذه الذرات والأيونات(فرع أ أعلاه)؟

(جـ) أي الذرات أو الأيونات في الفرع (أ) من السؤال ١٩ يمكن أن يظهر خواص عنصر انتقالي؟ ولماذا؟

(د) اكتب الرمز الكيميائي للذرات والأيونات في الفرع (أ) (السؤال١٩) التي لها ترتيب ثماني مستقر؟

٢٠ - ما هي الأسس التي اعتمدها العالم الروسي مندليف في تنظيم العناصر في ما يسمى بالجدول الدوري؟

٢١ - ما هي أسس بناء الجدول الدوري الحديث؟

٢٢ - عرف ما يلي مع ذكر مثال إذا كان ذلك ممكنا:

طاقة التأين الأولى، الترتيب الثماني المستقر، تأثير زيمان، العناصر الانتقالية السالبية الكهربائية، النظائر، قاعدة هوند، قاعدة الاستبعاد لباولي، وحدة كتلة الذرة؟

٢٣ - رتب الأيونات والذرات $_{8}O$, $_{8}O^{=}$, $_{8}O^{-}$ حسب ازدياد نصف القطر؟

٢٤ - رتب الأيونات والذرات $_{29}Cu$, $_{29}Cu^{+}$, $_{29}Cu^{2+}$ حسب ازدياد نصف القطر؟

٢٥ - رتب الذرات $_{7}N$, $_{5}B$, $_{13}Al$ حسب:

(أ) ازدياد نصف القطر.

(ب) ازدياد جهد التأين.

(جـ) ازدياد السالبية الكهربائية.

٢٦ - كيف تصف العلاقة بين:

(أ) نصف القطر وجهد التأين.

(ب) نصف القطر و السالبية الكهربائية.

(جـ) السالبية الكهربائية وجهد أو طاقة التأين.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الكيمياء العامة

الروابط الكيميائية

الروابط الكيميائية



الجدارة:

القدرة على تصنيف المواد الكيميائية المختلفة حسب نوع الرابط و من ثم التنبؤ ببعض خواص هذه المواد.

الأهداف:

تمكين الطالب من:

- فهم و ادارك الرابط الكيميائي، أنواع الروابط الكيميائية و أساس هذا التنوع.
- فهم و ادارك العلاقة بين نوع الرابط الكيميائي الموجود في المادة و خواص تلك المادة.
- التعبير عن هذه الروابط المتنوعة بأشكال و مخططات مختلفة.
- فهم و ادارك الفرق بين الروابط الكيميائية و الروابط غير الكيميائية.

الوقت المتوقع للدراسة:

ست ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

٢-١: تمهيد Preface

عدد كبير من ذرات العناصر تميل إلى الاتحاد مع ذرة أخرى أو أكثر من نفس العنصر أو من عناصر أخرى، وذلك للوصول إلى الحالة التي تكون فيها الذرات المتحدة أكثر استقرارا، تسمى قوى الجذب(Attractive Forces) التي تساعد على بقاء واستمرار هذا الاتحاد بالرابط الكيميائي.

تقسم الروابط الكيميائية إلى الأنواع التالية:

(أ) الرابط الأيوني.

(ب) الرابط التساهمي.

(جـ) الرابط المعدني.

٢-٢: الرابط الأيوني Ionic Bond

يُعرف الرابط الأيوني بأنه قوة جذب كهربائي بين ذرتين مختلفتين أو أكثر.

يتكون هذا الرابط نتيجة لانتقال إلكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة[غالبا ما تكون ذرات طاقة تأين وسالبية كهربائية واطئتين] إلى غلاف تكافؤ ذرة مختلفة أخرى[غالبا ما تكون ذات طاقة تأين وسالبية كهربائية عاليتين]، بعد الانتقال يسمى ما ينتج عن الذرة الفاقدة للإلكترون أو أكثر بالأيون الموجب أو كاتيون (Cation)

$$M \rightarrow M^{n^+} + ne^-$$

أما ما نتج عن استلام الذرة لإلكترون أو أكثر فيسمى بالأيون السالب أو الأيون Anion

$$X + ne^- \rightarrow X^{n-}$$

يحمل كل من الأيون الموجب والأيون السالب شحنة كهربائية مساوية لعدد إلكترونات المفقودة أو المكتسبة.

تسمى المركبات الناتجة عن هذا النوع من الروابط بالمركبات الأيونية (Ionic Compounds).

ولفهم كيفية تكون الرابط الأيوني بين الذرات المختلفة فسوف نستعين بالترتيب الإلكتروني للذرات المتحدة لتفسير ذلك.

مثال:

فلوريد الصوديوم **NaF**

يتكون هذا المركب الأيوني من اتحاد عنصر الفلور مع عنصر الصوديوم.

الترتيب الإلكتروني لذرة عنصر الصوديوم وذرة الفلور هو

$_{11}Na \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
$_{9}F \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

يلاحظ من الترتيب الإلكتروني لذرة عنصر الصوديوم أنها تحتاج إلى فقدان إلكترون واحد فقط للوصول للترتيب الإلكتروني الأكثر استقرارا.

$$_{11}Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$$

حيث أن الترتيب الإلكتروني لأيون الصوديوم

$_{11}Na^{+} \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

بينما يلاحظ من الترتيب الإلكتروني لذرة عنصر الفلور أنها تحتاج إلى اكتساب إلكترون واحد فقط للوصول للترتيب الإلكتروني الأكثر استقرارا.

$$_{9}F + e^{-}\ (\text{من ذرة الصوديوم}) \rightarrow {}_{9}F^{-}$$

حيث ان الترتيب الإلكتروني لأيون الفلور

$_{9}F^{-} \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

بعد هذا يحصل تجاذب كهربائي [أو الكتروستاتيكي] بين الأيونين الموجب Na^{+} والسالب F^{-}، وينتج عن هذا التجاذب تكوين المركب الأيوني المسمى فلوريد الصوديوم.

ولمزيد من التوضيح وباتباع نفس الخطوات في المثال أعلاه ندرس عملية تكون الرابط الأيوني في المركبات الأيونية التالية:

أوكسيد الكالسيوم **CaO**

$_{20}Ca \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
$_{8}O \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

من الواضح من الترتيب الإلكتروني للذرتين أعلاه أن ذرة الكالسيوم هي التي تفقد $2e^{-}$ وذرة الأكسجين تكتسب هذا الإلكترونات للوصول إلى حالة الترتيب الإلكتروني الأكثر استقرارا.

$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$
$$O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$
$$\therefore Ca^{2+} + O^{2-} \rightarrow CaO$$

فلوريد الكالسيوم CaF_2

من خلال الأمثلة السابقة يمكن التعرف على الترتيب الإلكتروني لذرتي الكالسيوم والفلور. لما كانت ذرة الكالسيوم تفتقد إلكترونين وذرة الفلور تميل إلى اكتساب إلكترون واحد فقط ـ أصبح من الضروري ارتباط ذرتي فلور ومن خلال رابطين أيونين منفصلين مع ذرة كالسيوم واحدة.

$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$
$$2F\left(or\ \mathrm{K}\ \ F_2\right) + 2e^- \rightarrow 2F^-$$
$$\therefore Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2$$

نتريد المغنيسيومMg_3N_2

توضح الصيغة الكيميائية للمركب أن ثلاث ذرات مغنيسيوم ترتبط مع ذرتين مع النيتروجين. يمكن تصور ذلك إذا ما نظرنا إلى الترتيب الإلكتروني لكل من ذرة عنصر المغنيسيوم وذرة عنصر النيتروجين.

$_{12}$Mg $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$
$_6$N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

يلاحظ من الترتيب الإلكتروني أن ذرة عنصر المغنيسيوم تميل إلى فقدان إلكترونين فقط وذلك للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للحالة الأكثر استقرارا بينما ذرة عنصر النيتروجين تميل إلى اكتساب ثلاث إلكترونات للوصول إلى الحالة الإلكترونية الأكثر استقرارا ، لذا أصبح من الضروري أن ترتبط ثلاث ذرات مغنيسيوم (تفقد ست إلكترونات) مع ذرتي نيتروجين (تكتسب ست إلكترونات).

$$3Mg \rightarrow 3Mg^{2+} + 6e^-$$
$$2N + \ 6\ \mathrm{e}^- \rightarrow 2N^{3-}$$
$$\therefore 3Mg^{2+} + 2N^{3-} \rightarrow Mg_3N_2$$

٢ -٢ -١: خواص المركبات الأيونية **Properties of Ionic Compounds**

(أ) درجات انصهار و غليان عالية.

على الرغم من التنوع الكبير في درجات انصهار وغليان المركبات الأيونية إلا أنه يمكن وصفها بالعالية نسبيا ، يعزى في ذلك إلى التركيب الداخلي للمركبات الأيونية حيث تنظم مكونات المركب بشكل يكون فيه الأيون الواحد محاطاً بأكثر من أيون معاكس له بالشحن. مثلا في ملح الطعام يحاط أيون الصوديوم بست أيونات كلور وكل أيون كلور يحاط بست أيونات صوديوم. لهذا السبب فإن عملية تفكك هذه الروابط يتطلب طاقة أعلى مما لو كان كل أيون محاطاً بأيون واحد معاكس له بالشحن أو بتعبير آخر تتواجد المادة على شكل جزيئات منفردة أو تجمعات جزيئية صغيرة. ولنفس السبب تستخدم عبارة وحدة الصيغة(Formula Unit) بدلا من الصيغة الجزيئة(Molecular Formula) لوصف الصيغة $NaCl$.

(ب) محاليلها و منصهراتها موصلات جيدة للكهربائية.

المركبات الأيونية الصلبة ليست موصلات جيدة للتيار الكهربائي إلا أن لمحاليلها المائية ومنصهراتها ايصالية كهربائية جيدة، وتعزى الخاصية الأخيرة إلى الحرية على الحركة التي تمتلكها الأيونات الموجبة والسالبة في المحاليل والمنصهرات تحت تأثير التيار الكهربائي. أما في الحالة الصلبة فإن ترابط الأيونات القوي المكون للشبكة البلورية يعيق أو يقيد حركتها مما يجعل من المواد الصلبة غير موصلة للكهربائية، على كل حال الإيصالية الكهربائية للمواد الأيونية هو اقل بكثير من الايصالية الكهربائية للمواد المعدنية.

(جـ) الذوبان في المذيبات القطبية

تذوب المواد الأيونية في المذيبات القطبية(مثل الماء) بشكل جيد. وتعزى قابلية المذيبات القطبية على إذابة المواد الأيونية إلى قدرة المذيب القطبي على الاتحاد بأيونات المركب الأيوني حيث يساعد هذا الاتحاد على تفكك الشبكة البلورية للمركب الأيوني إلى أيونات صغيرة الحجم تختفي بين جزيئات الماء أو المذيب القطبي.

(د) معظم المركبات الأيونية مواد صلبة إلا أنها سهلة التكسر(أو التهشم).

(هـ) مركبات غير متطايرة وذات ضغوط بخارية ومخفضة(Low vapour pressures) بتعبير آخر لا تتبخر بسهولة عند درجة حرارة الغرفة(Room Temperature).

3-2 : الرابط التساهمي Covalent Bond

عندما يكون الفرق في السالبية الكهربائية بين ذرتين أو أكثر اقل من الفرق اللازم(1.7) لحصول الرابط الأيوني، تميل الذرات إلى أن تتشارك فيما بينهما بإلكترونات أغلفتها التكافئية، قوة الجذب الناشئة عن هذه المشاركة الإلكترونية تسمى بالرابط التساهمي، إذن يمكن تعريف الرابط التساهمي على أنه قوة الجذب الناشئة عن اشتراك ذرتين أو أكثر بزوج أو أكثر من الإلكترونات.

من الحقائق المعروفة أن وجود واستمرار النظام الذري يعزى إلى قوة الجذب بين نواة الذرة والإلكترونات السابحة حول النواة، لذا فإن الرابط التساهمي يعمل على جمع نظامين ذريين (أو ذريتين) في نظام جديد يدعى الجزيئة له خواص مميزة تختلف عن خواص الذرات المكونة له.

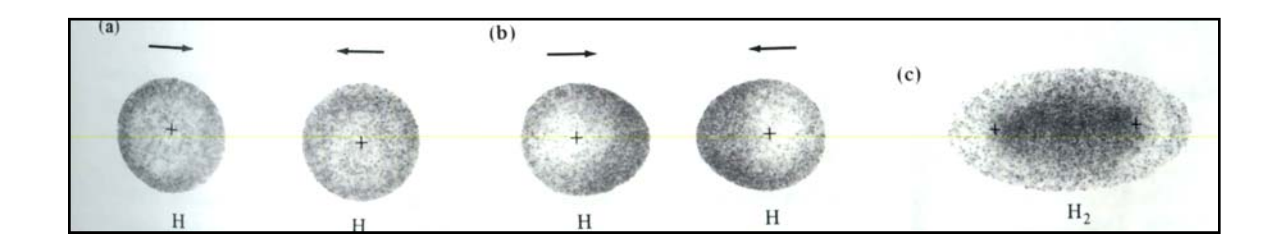
.ولتوضيح كيف ينشأ هذا النظام الجزيئي- ندرس تكوين جزيء الهيدروجين من ذرتي هيدروجين، في حيز محدود تقترب ذرتا هيدروجين في أدنى حالات الطاقة من بعضهما وذلك نتيجة لقوة الجذب الناشئة بين نواة ذرة وإلكترون ذرة أخرى، يرافق هذا التقارب بين الذرتين فقدان تدريجي للطاقة الكامنة (Potential Energy) لكل من الذرتين.

استمرار هذا التقارب يتوقف على اتجاه الحركة البرمية للإلكترون في كل من الذرتين، إذا كانت حركة برم الإلكترون في إحدى الذرتين تعاكس من حيث الاتجاه حركة برم الإلكترون في الذرة الأخرى - استمر التقارب بين الذرتين حتى اندماج المدارين الذريين من نوع 1s وتكوين مدار جزيئي يحتوي على إلكترونين يعمل على ربط الذرتين، توصف القوى الناشئة عن هذا الاندماج وربط الذرتين بالرابط التساهمي. تتوزع كثافة هذا الرابط بشكل متجانس حول النواتين، بالإضافة إلى ذلك فإن طاقة الجزيئ الناتج هي اقل من مجموع الطاقة الكامنة لكل من الذرتين، وهذا ما يسبب استقرارية النظام الجزيء الناتج.

أما إذا كانت حركة برم إلكترون في كل من الذرتين باتجاه واحد فهذا سوف يؤدي إلى زيادة قوى التنافر بين الذرتين وبالتالي منع حصول الاندماج الذي يؤدي إلى نشوء الرابط التساهمي.

يمكن وصف تكون الرابط التساهمي بواحدٍ من الأشكال التالية:

$$H_A + H_B \rightarrow H - H$$



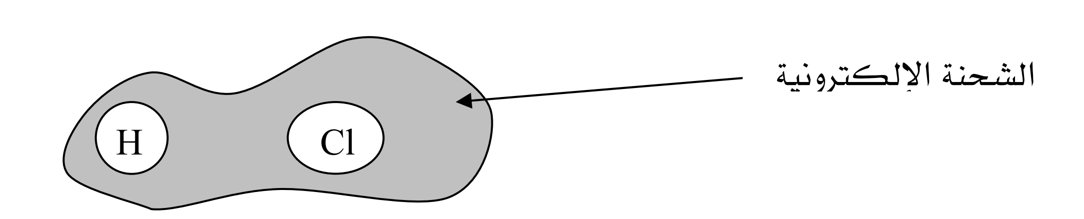
تكون الرابط التساهمي بين ذرتي هيدروجين(المصدر رقم ١).

1-3-2 : الرابط التساهمي المستقطب وغير المستقطب Polar and Non-polar Covalent Bonds

يوصف الرابط التساهمي في جزيء الهيدروجين (وكذلك الجزيئات الناشئة من ذرات متشابهة مثل N_2 , O_2 , F_2 , Br_2 , Cl_2 ... إلخ) بالرابط التساهمي غير المستقطب Non-Polar Covalent Bond حيث يقع المزدوج الإلكتروني أو المزدوجات الإلكترونية(كما في N_2 , O_2) في منتصف المسافة بين نوى الذرتين أو بتعبير آخر تتوزع الكثافة الإلكترونية المكونة للرابط بشكل متجانس حول نوى الذرتين. يعزى هذا التوزيع إلى تساوي السالبية الكهربائية للذرات المشتركة في الرابط - أي أن الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المتشابهة يساوي صفراً.

لذا يمكن القول أن الرابط التساهمي غير المستقطب يتكون عندما يكون الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المشتركة في الرابط يتراوح بين صفر و 0.5 ، إما إذا زاد الفرق بالسالبية الكهربائية عن 0.5 وقل عن1.7 ، فإن المزدوج الإلكتروني أو المزدوجات الإلكترونية الواقعة بين الذرات سوف تقع تحت تأثير كبير من قبل نواة الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية، مما يؤدي إلى سحب الكثافة الإلكترونية باتجاهها أو بتوزيع غير متجانس (Unsymmetrical) للشحنة الإلكترونية بين الذرات المشتركة في الرابط، حيث نسبة كبيرة من الشحنة الإلكترونية تحيط بنواة الذرة ذات السالبية الكهربائية العالية، مما تتسبب بشحنها بالحث بشحن كهربائية جزيءة سالبة (Partial Negative Charge) حيث يرمز لها بـ $\delta -$، إما نواة الذرة ذات السالبية الكهربائية الواطئة فتحاط بشحنة الكترونية قليلة توصف بالشحنة الإلكترونية الجزيئة الموجبة (Partial Positive Charge) حيث يرمز لها بـ $\delta +$ عندئذ يوصف الرابط الكيميائي بين الذرتين بالرابط التساهمي المستقطب كما في H_2O و HCl .

يظهر التوزيع غير المتجانس للشحنة الإلكترونية في المركب HCl كما في الشكل أدناه



أو يمكن إظهار القطبية كما في الشكل أدناه

$$H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$$

في حالة ازدياد الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين عن 1.7 يوصف الرابط الكيميائي بالرابط الأيوني.

الجدول أدناه يوضح الفرق بالسالبية الكهربائية بين ذرات الجزيئات الموجودة في الجدول.

رمز الجزيء	الفرق بالسالبية الكهربائية
HCl	0.9
HBr	0.7
HI	0.4
H-H	صفر

2-3-2: الرابط التساهمي وصيغ لويس النقطية **Covalent Bond and Lewis dot Formulas**

يتضح مما تقدم أهمية إلكترونات غلاف التكافؤ في تكوين الرابط الكيميائي، ولتبسيط كتابة الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر المختلفة –اقترح العالم جلبرت لويس(G.Lewis) ما يسمى برموز لويس (Lewis Symbols) والتي عبارة عن رمز ذرة عنصر محاط بنقطة واحدة أو أكثر تدل على إلكترون أو إلكترونات غلاف التكافؤ.

ترسم هذه النقاط على شكل نقاط منفردة أو مزدوجة بحيث تطابق توزيع الإلكترونات في مدار أو مدارات الغلاف التكافئي. ولتوضيح كيفية كتابة رموز لويس- نأخذ المثال التالي:

مثال: اكتب رمز لويس لذرة عنصر البورون $_5B$.

لكتابة رمز لذرة عنصر ما اتبع الخطوات التالية:

(أ) اكتب الترتيب الإلكتروني للذرة مستخدما السلسلة الطاقية للأغلفة الثانوية.

$_5B \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

(ب) عين غلاف التكافؤ وذلك على سبيل المثال بوضع خط تحته.

$_{5}B \quad 1s^2\ \underline{2s^2\ 2p^1}$

(جـ) اكتب الرمز الكيميائي للذرة محاطا بنقاط تدل على عدد وطريقة توزيع الإلكترونات في الغلاف التكافئي.

Ḃ:

: تدل على المزدوج الإلكتروني الموجود في الغلاف الثانوي

. تدل على الإلكترون المفرد في الغلاف الثانوي .

في حالة وجود أكثر من إلكترون في الغلاف التكافئي أو استعمال أكثر من نقطة منفردة أو مزدوج من النقاط يفضل توزيعها بالتساوي على الجهات الأربعة للرمز الكيميائي وكما موضح أدناه.

·Li　:Be　:Ȧl　:Ċ·　:Ṅ·　:F·　:Ne:

يلاحظ أن مجموع النقاط التي تحيط بذرة العنصر تدل على المجموعة أو الزمرة التي ينتمي إليها العنصر.

طور لويس طريقة لرسم الصيغة التركيبية أو البنائية للمركبات التساهمية وبشكل يظهر فيها إلكترونات التكافؤ لمكونات المركب التساهمي، وذلك باستخدام رموز لويس لذرات العناصر الداخلة في تكوين الجزيئ أو الأيون متعدد الذرات التساهمي.

تسمى هذه الصيغ أو التراكيب بتراكيب لويس النقطية.

هذه الصيغ أو التراكيب مع تعديل طفيف لا تزال تستخدم في كتابة الصيغة التركيبية للمركبات والأيونات التساهمية.

تتكون صيغة لويس النقطية لجزيئ الماء من رمز لويس لذرة الأوكسجين وكذلك رمز لويس لذرة الهيدروجين.

H x:Ö:
 .x
 H

يظهر من الشكل أعلاه أن جزيء الماء يحتوي على:

(أ) اثنين من المزدوجات الإلكترونية(•x) المتشاركة حيث يمثل كل منها رابطاً تساهمياً مستقطب. لاحظ موقع المزدوجات الإلكترونية.

(ب)تحاط ذرة الأوكسجين باثنين من المزدوجات الإلكترونية(:) غير المشتركة في تكوين رابط.

(جـ) عدد الإلكترونات التي تحيط بذرة الأوكسجين يساوي ثمانية إلكترونات.

في صيغة لويس النقطية لجزيء ثاني أوكسيد الكربون

:Ö :ₓˣC ₓˣ :Ö:

هناك (أ) أربعة أزواج الكترونية($\dot{x}$) مشتركة (رابطان).

(ب) ذرة الكربون المركزية لا تحتوي على أزواج الكترونية غير مشتركة بينما كل ذرة من ذرات الأوكسجين تحتوي على زوجين إلكترونين غير مشتركين في رابط.

أدناه صيغ أو تركيب لويس لبعض الجزيئات المعروفة.

H ₓ:C̈l:

كلوريد الهيدروجين HCl

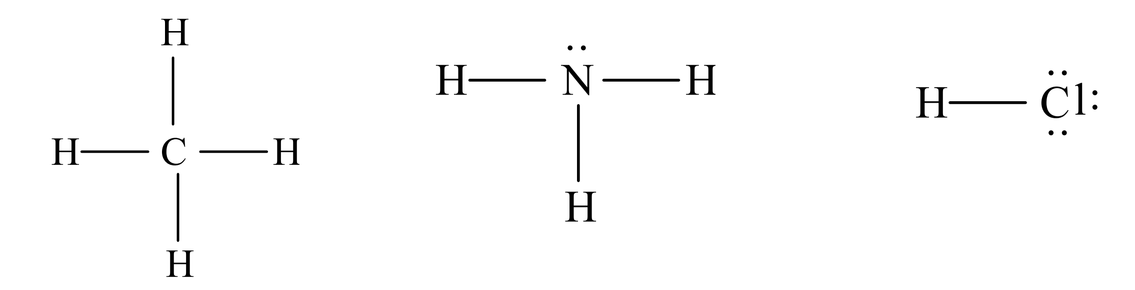
H
H ˣ. C ˣ. H
H

غاز الميثان CH_4

H ˣ:N̈ ˣ. H
H

غاز الأمونيا NH_3

يمكن استبدال المزدوج الإلكتروني المشترك بخط قصير كما هو موضح في الأمثلة التالية:



:Ö = C = Ö:

تسمى هذه الصيغة بصيغة الخط القصير (Dash Formula)

٢-٣-٣: الرابط التناسقي(أو التساندي) Coordinate or Dative Bond

يعتبر الرابط التناسقي أو التساندي حالة خاصة من الرابط التساهمي المتكون من مساهمة كل ذرة بإلكترون في المزدوج الإلكتروني الرابط، يختلف الرابط التناسقي في كون الزوج الإلكتروني الرابط قادم من إحدى الذرتين، تسمى الذرة التي تهب أو تمنح الزوج الرابط بالذرة المانحة (Donor Atom) بينما الذرة التي تستلم أو تستقبل الزوج الرابط بالذرة المستلمة (Acceptor Atom).

غالبا ما يرمز للرابط التناسقي بالسهم(←) تشير بداية السهم إلى الذرة المانحة ونهاية السهم إلى الذرة المستقبلة.

أمثلة:

(أ) أيون الامونيوم $[NH_4]^+$

يتكون أيون الامونيوم وفقا للمعادلة

$$H^+ + :NH_3 \rightarrow [H \leftarrow :NH_3]^+$$

يلاحظ أن الذرة المانحة هي ذرة النيتروجين في جزيء الأمونيا أما بروتون الهيدروجين فيستقبل الزوج الرابط.

(ب) المركب $F_3B:OEt_2$

$$F_3B + :\ddot{O}Et_2 \rightarrow F_3B \leftarrow :\ddot{O}Et_2$$

4-3-2 : الروابط الثنائية والثلاثية Double and Triple Bonds

من أجل الوصول إلى حالة الاستقرار قد يتطلب ذلك وجود أكثر من زوج الكتروني رابط أو رابط تساهمي بين الذرات، هذه الأنواع من الروابط شائعة في مركبات الكربون العضوية.

H H
| |
H − C=C−H
أو
H   H
x   x
Hx . Ċ : : Ċ xH

:Ö=CÖ:
أو
:Ö:xxCxx :Ö:

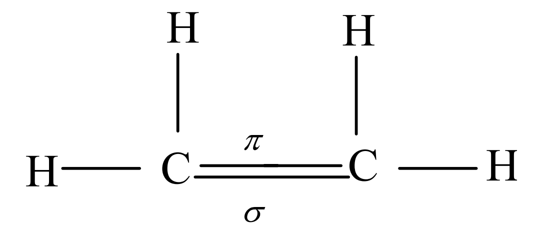
رابط ثلاثي:

H x· C⁝⁝C ·x H   أو   H – C ≡ C - H

٢-٣-٥: روابط سيجما و باي   Sigma and Pi Bonds

يصنف الرابط التساهمي وحسب نوع المدارات المتداخلة إلى رابط سيجما (ويرمز له بـ σ) ورابط باي (يرمز له بـ π)رابط سيجما ناتج عن تداخل مدارين من نوع s أو مدار من نوع s وآخر من نوع p كما في جزيء الهيدروجين وجزيء غاز الميثان على التوالي.

أما الرابط باي فينشئ عن تداخل مدارات من نوع p كما في جزيء غاز الإيثين



مع العلم أن الرابط بين ذرة الكربون والهيدروجين هو من نوع سيجما.

6-3-2: خواص المركبات التساهمية   Properties of Covalent Compounds

١ - غير موصلة للتيار الكهربائي بشكل جيد أو رديئة التوصيل.

٢ - عدد كبير منها يوجد على شكل غاز عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي الاعتيادي، أما المواد الصلبة والسائلة فتمتاز بكونها مركبات متطايرة.

٣ - درجة انصهار المواد الصلبة التساهمية واطئة.

٤ - درجة غليان المواد السائلة التساهمية واطئة.

٥ - تكسر المركبات التساهمية إلى مركبات أبسط يتطلب طاقة عالية نسبيا.

٦ -المواد الصلبة تمتاز بكونها ناعمة الملمس ذات قوام لزج.

4-2 : الرابط المعدني Metallic Bond

نتيجة لقوى الجذب الضعيفة جدا بين نوى وإلكترونات الغلاف التكافئي لذرات العناصر المعدنية (الفلزات) فإن ذرة المعدن تكاد تكون متأنية - أي تكاد تكون الإلكترونات التكافئية منفصلة عن الذرة. تشكل الإلكترونات التكافئية الحرة سحابة الكترونية فيما بينها وأما أيونات ذرات المعدن فتشكل أيونا موجبا كبير الحجم. قوى الجذب الناشئة بين السحابة الإلكترونية والأيون الموجب تسمى بالرابط المعدني. تعمل قوى الربط هذه على تماسك ذرات المعدن.

تزداد قوة الرابط المعدني بازدياد عدد الإلكترونات المكونة للسحابة الإلكترونية.

زيادة قوة الرابط المعدني تزيد من صلابة المعدن ومن ثم درجة انصهاره.

يعزى التوصيل الكهربائي للمعادن ، التوصيل الحراري الجيد للمعادن ، بريق المعادن ، والقابلية على التمدد عن الطرق إلى حرية حركة السحابة الإلكترونية.

٢-٥ : قوى الجذب بين الجزيئات Intermolecular Forces of Attraction

بالإضافة إلى الرابط الكيميائية سابقة الذكر والتي تعمل بين الذرات أو الذرات في الجزيئات أو الأيونات هناك قوى جذب أخرى تعمل بين الجزيئات التساهمية ، اصطلح عليها بـ Intermolecular (Forces) بينما النوع الآخر(Intramolecular Forces) ، كما يسمى النوع الأول أحيانا بقوى فإن دير فالز (Van der waals).

فيما يلي وصف لبعض هذه القوى وبعض تأثيراتها على بعض خواص المواد.

٢-٥-١ : قوى الجذب بين الجزيئات ثنائيات الاقطاب Dipole-Dipole Attraction

أن الرابط التساهمي المستقطب ينشأ عن توزيع غير متجانس (Unsymmetrical Distribution) للشحنة الإلكترونية المكونة للرابط، هذا النوع من التوزيع أو الانتشار للشحنة الإلكترونية يؤدي إلى تكوين نهاية موجبة وأخرى سالبة في الجزيئة التساهمية ، تسمى هذه النهايات بالأقطاب (Dipoles) والجزيئات بالجزيئات التساهمية المستقطبة. فتنتظم هذه الجزيئات بشكل حيث فيه تتجاذب النهاية الموجبة(Positive Pole) في جزيئة مع النهاية أو القطب السالبة (Negative Pole) في جزيئة أخرى. تسمى قوة التجاذب بين الجزيئات بقوة تجاذب ثنائيات الأقطاب. يعتمد مقدار هذه القوة على عدة عوامل ياتي في مقدمتها المسافة بين الأقطاب المتجاذبة ، أثر هذه القوة يتلاشى تدريجيا مع ازدياد المسافة بين الأقطاب ولا يكون أثرها مهما إلا في الحالة التي تكون فيها الجزيئات التساهمية المستقطبة متقاربة من

بعضها كما هو الحال في الحالة الصلبة (Solid State) للمادة. معدل قيمة طاقات تجاذب الجزيئات التساهمية المستقطبة (٤ كيلو جول/مول) هو اقل بكثير من معدل قيمة طاقات الروابط الكيميائية التساهمية والأيونية (٤٠٠ كيلو جول/مول)، لذلك توصف قوة التجاذب ثنائيات الأقطاب بالضعيفة، بالإضافة إلى ما تقدم، .توصف هذه القوة بالقوة الاتجاهية (Directional) أي مقدارها يعتمد على اتجاه الأقطاب المتجاذبة، لذلك ارتفاع درجة حرارة المواد التساهمية المستقطبة يتسبب في إضعاف أو تقليل أثر مثل هذه القوى، حيث ارتفاع درجة الحرارة يزيد الحركة العشوائية (غير المنتظمة) للجزيئات وذلك من خلال زيادة الحركة الدورانية، الانتقالية والتذبذبية للجزيئات. لهذه الأسباب فإن المركبات التساهمية المستقطبة الصلبة تمتاز بسهولة تطايرها مقارنتا بالمركبات الأيونية.

2-5-2 : الرابط الهيدروجيني **Hydrogen Bond**

يوجد هذا النوع من الروابط غير الكيميائية (قوى فإن در فالز) في الجزيئات التساهمية المستقطبة والتي تحتوي على ذرة عنصر الهيدروجين ذي السالبية الكهربائية 2-2 وذرة عنصر صغير الحجم ذي سالبية كهربائية عالية مثل الفلور، و الأكسجين، والنيتروجين ذي السالبية الكهربائية 3,304,4 على التوالي.
كما في قوة تجاذب ثنائيات الأقطاب، الرابط الهيدروجيني ينشأ من تجاذب ذرة عنصر الهيدروجين (القطب الموجب $\delta+$) في جزيئة مع إحدى الذرات ذوات السالبية الكهربائية العالية والمذكورة أعلاه (القطب السالب $\delta-$) في جزيئة أخرى.
لذلك يعتبر هذا الرابط حالة خاصة من حالة قوة تجاذب ثنائيات الأقطاب ، غالبا ما يتم تمثيل هذا النوع من القوى بخط مستقيم متقطع بين ذرة عنصر الهيدروجين في جزيئة وذرة إحد العناصر السابقة الذكر في جزيئة أخرى وكما هو موضح في الأمثلة أدناه.

جزيئية فلوريد الهيدروجين HF

جزيئية الماء H_2O

H—O
|
H -----O—H-----O—H (δ+ على H، δ− على O، ومع H علوية)
|
H

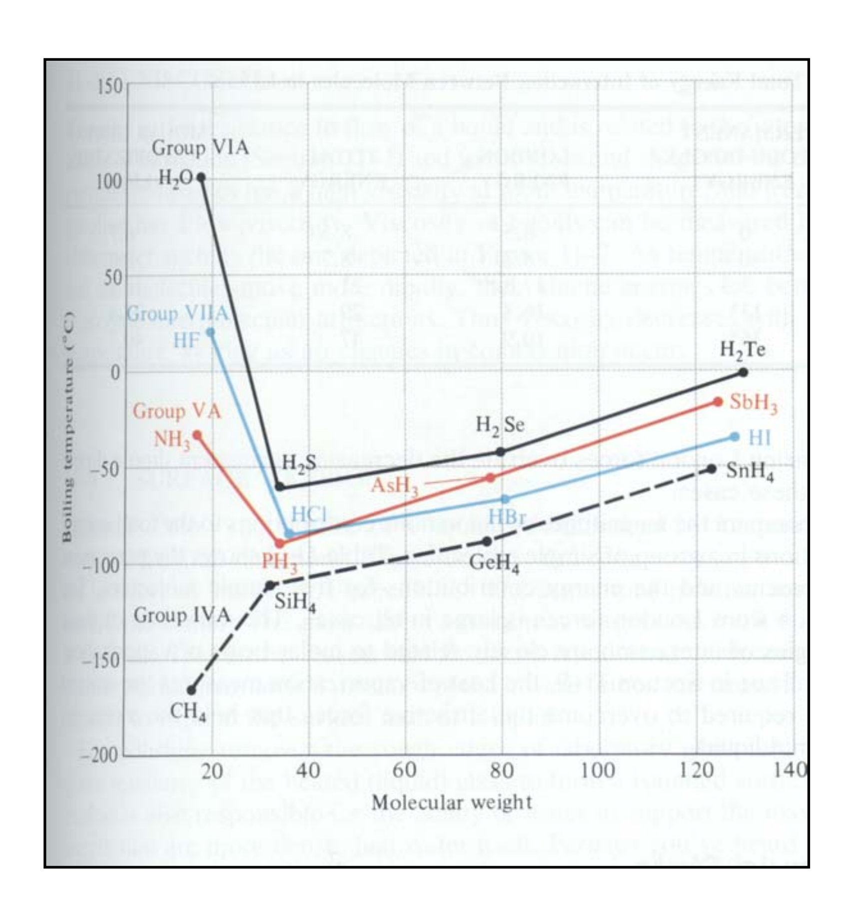
جزيئية غاز الأمونيا NH_3

N(H)(H)(H) δ+ H ----- N δ− (H)(H)(H)

كلما كانت الجزيئية التساهمية أكثر قطبية كان الرابط الهيدروجيني أكثر تأثيرا في ربط جزيئات المادة التساهمية المستقطبة مع بعضها وتكون وحدات جزيئية كبيرة، نتيجة لهذا فإن درجة غليان مثل هذه المواد تكون عالية نسبيا مقارنة مع تلك المواد التي لها وزن جزيئي وشكل هندسي مطابق. من الأمثلة الجيدة التي توضح ما تقدم هو الماء وحمض الهيدرفلوريك.

يلاحظ في الشكل أدناه أن درجة غليان المشتقات الهيدروجينية لبعض عناصر المجموعة أو الزمرة السادسة (H_2Te , H_2Se , H_2S , H_2O) تتناقص تدريجيا (ما عدا الماء) بتناقص الوزن الجزيئي للمركب. نفس الظاهرة أو اتجاه التناقص يمكن ملاحظته بالنسبة للمشتقات الهيدروجينية لبعض عناصر المجموعة السابعة (HCl , HBr, HI) ماعدا حمض الهيدروفلوريك أو فلوريد الهيدروجين، (HF).

أن الزيادة غير المتوقعة وغير الاعتيادية في درجة غليان الماء وفلوريد الهيدروجين مقارنة مع مثيلاتهما من المشتقات الهيدروجينية لعناصر المجموعة السادسة وعناصر المجموعة السابعة أعلاه وعلى التوالي تعزى إلى قوة الرابط الهيدروجيني في هذه المركبات (HF , H_2O) بينما في المركبات الأخرى يكون الرابط الهيدروجيني مفقوداً أو ضعيفاً جدا.



(المصدر رقم ١)

الرابط الهيدروجيني يمكن أن يكون مسؤولا عن الحرارة العالية للتبخر (High Heat of Vaporistion) وكذلك درجات الانصهار العالية (High Melting Points) لبعض المواد الكيميائية حيث إن تبخر أو انصهار المواد يتطلب بذل أو استخدام طاقة لكسر الروابط غير الكيميائية بما في ذلك الرابط الهيدروجيني. مثال: للماء السائل درجة غليان عالية نسبيا وكذلك للماء في الحالة الصلبة (الثلج) درجة انصهار عالية نسبيا مقارنة مع المشتقات الهيدروجينية لعناصر المجموعة السادسة.

3-5-2 : قوى التشتيت Dispersion Forces

من المعلوم أن إلكترونات الذرات في حالة حركة دائمة لذلك في التجمعات الذرية او الجزيئية قد تتأثر هذه الإلكترونات ببعض مما يؤدي إلى أن تمتلك هذه الذرات أو الجزيئات توزيعا الكترونيا غير متجانس ولفترة زمنية قصيرة، نتيجة لحصول مثل هذا التوزيع الإلكتروني غير المتجانس غير الدائم (وقتي) ستكتسب الذرة عزما قطبيا مؤقتا أي تصبح الذرة ولفترة زمنية قصيرة قطبية الطبيعية ذات نهايتين مختلفتين، هذه القطبية قد تتسبب وفي لحظة زمنية معينة في حث استقطاب في ذرة قريبة أخرى، محصلة ذلك نشوء قوى تجاذب بين الأقطاب المختلفة داخل التجمعات الذرية أو الجزيئية، تسمى هذه

القوى الجذبية بقوى التشتيت أو بقوى لندن (London Forces) نسبة إلى العالم الفيزيائي الألماني فرتز لندن (Fritz London) الذي أثبت وجود هذا النوع من قوى الجذب من خلال استخدامه لنظرية ميكانيكا الكم.

وقتية أو لحظية هذا النوع من القوى ناتجة عن الحركة الدائمة للإلكترونات الذرية والتي قد تقود وفي لحظة زمنية معينة إلى توزيع الكتروني متجانس وبالتالي إلى زوال القطبية المؤقتة والتي بدورها تؤدي الى تلاشي قوى الجذب التشتيتية.

لما كانت درجة الحرارة الواطئة تساعد على خفض معدل الحركة الإلكترونية فإن تبريد المواد التي تحتوي على مثل هذه القوى الجذبية يساعد على تقوية تأثير مثل هذه القوى على خواص المادة. لذلك نلاحظ المواد غير القطبية مثل الغازات المثالية والهالوجينات (الفلور والكلور) تتكاثف وتتجمد عند خفض درجة الحرارة بشكل كبير.

توصف هذه القوى بالضعيفة حيث إنها تساوي 0.1 قوى تجاذب ثنائيات الأقطاب، إلا أن هذا النوع من قوى الجذب غير الكيميائية قد يلعب دورا مؤثرا ومهما في حالة زيادة الاستقطاب وقصر المسافة بين الذرات. يزداد الاستقطاب بزيادة عدد الإلكترونات وكبر حجم الذرة او الجزيئية. وهذا ما يفسر لنا الازدياد المنتظم في درجة غليان $SnH_4, GeH_4, SiH_4, CH_4$ على الرغم من غياب الرابط الهيدروجيني في مثل هذه الجزيئات. لاحظ الشكل على صفحة ٦٣.

نفس الظاهرة أو الاتجاه يمكن ملاحظته بالنسبة لمجاميع المركبات التساهمية المستقطبة التي لا تحتوي على الرابط الهيدروجيني $HCl < HBr < HI$ وكذلك في $H_2S < H_2Se < H_2Te$، لاحظ الشكل على صــ٦١ ، مع العلم أن قوى تجاذب ثنائيات الأقطاب يلعب دورا غير مهم في الارتفاع المنتظم لدرجة غليان المركبات أعلاه وذلك لتضائل الفرق بالسالبية الكهربائية بين عنصر الهيدروجين والعناصر الأخرى بزيادة حجم الذرة الأخرى أو الوزن الجزيئي للمركب.

يوجد هذا النوع من قوة الجذب في جميع أنواع المواد (الأيونية، التساهمية، والتساهمية المستقطبة) تعتبر هذه القوى هي القوى الوحيدة الموجودة في المركبات التساهمية غير المستقطبة المتناظرة (Symmetrical non polar Substances) مثل $H_2,Br_2,N_2,O_2,O_2,CO_2,SO_3$ وكذلك بين ذرات المواد أحادية الذرة (Monatomic Substances) مثل الغازات المثالية.

المركبات التساهمية الصلبة التي تحتوي فقط على مثل هذا النوع من القوى الجذبية غير الكيميائية تمتاز بملمس ناعم وسهولة تغير شكلها وكذلك سهولة تساميها عند درجة حرارة الغرفة او درجة قريبة منها كما هو الحال بالنسبة لتسامي بلورات اليود.

أسئلة :

س١ : اذكر ثلاثة أمثلة لكل مما يلي:

(أ) الروابط الكيميائية (ب) الروابط غير الكيميائية.

س٢ : مالفرق بين الروابط الكيميائية والروابط غير الكيميائية؟

س٣ : مالمقصود بالرابط التساهمي التناسقي ؟ اذكر مثالاً يوضح اجابتك؟

س٤ : مالفرق بين المركبات الأيونية والمركبات التساهمية؟

س٥ : ما نوع الرابط بين ذرتين إذا كان الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرتين يساوي

(أ) 2.0 (ب) 0.4 (جـ) 0.6 (د) 0.0 .

س٦ : ما نوع الرابط بين ذرات عناصر الفلزات (مثل الحديد)؟ اشرح كيف يتكون هذا الرابط؟

س٧ : اكتب رمز لويس النقطي لكل مما يلي:

$_{19}K$, $_{10}Ne$, $_{13}Al$

س٨ : اكتب صيغة لويس النقطية لكل مما يلي:

(أ) NH_3 (ب) PF_5

س٩ : توجد جزيئات الماء على شكل تجمعات جزيئية ، لماذا؟ وضح ذلك بالرسم.؟

س١٠ : ماهو نوع الرابط بين عنصر الكلور Cl وعنصر الصوديوم في ملح الطعام NaCl ؟ وضح طريقة تكوين هذا الرابط باستخدام سلسلة الأغلفة الثانوية؟

س١١ : المركبات الأيونية الصلبة موصل رديء للكهرباء بينما محاليل المركبات موصل جيد للكهرباء، وضح ذلك؟

س١٢ : أي من المواد التالية تكون قوة جذب لندن (او التشتتية) هي القوة المهيمنة في تحديد درجة الغليان I_2, HI, Ar, CO_2.

س١٣ : HF, H_2O توصف بكونها مركبات تساهمية مستقطبة. أي تحتوي على قطب موجب وآخر سالب. أي العنصرين في هذه المركبات يكون القطب الموجب وأيهما يكون القطب السالب؟ ولماذا؟

س١٤ : أي المركبات التالية سهلة التطير؟ ولماذا؟

(أ) كلوريد الصوديوم (مركب أيوني) (ب) اليود (مركب تساهمي).

س١٥ : بين لماذا يمتاز C_2H_6 بدرجة غليان اعلى من CH_4 ولكن اقل من CH_3CH_2OH؟

س١٦ : أي من المركبات التالية يمتاز بوجود الرابط الهيدروجيني؟ ولماذا؟

(أ) CH_3F (ب) CH_3-O-CH_3 (جـ) CH_3OH.



الكيمياء العامة

الصيغ الكيميائية

الصيغ الكيميائية

٣

الجدارة:

دراسة أنواع الصيغ الكيميائية و طرق تسمية المركبات الكيميائية و خصوصاً غير العضوية.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

- معرفة أنواع الصيغ الكيميائية.
- تسمية المركبات الكيميائية غير العضوية.

مستوى الأداء المطلوب:

ان يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٥ ٪ .

الوقت المتوقع للدارسة:

ساعتان.

متطلبات الجدارة:

لا يوجد.

1-3 : أسماء ورموز العناصر Names and symbols of Elements

لكل علم لغة وفي هذا الفصل سنبدأ بشرح مفصل للغة الكيميائية التي لا مندوحة عن معرفتها استماعا ونطقاً وكتابة ، حيث لا يمكن دون هذه اللغة استيعاب أو إدراك أي موضوع كيميائي آخر.

يتطلب التعامل مع المواد الإشارة إليها باسم معين، فالمادة التي نتنفسها عرفت بالأكسجين وتلك التي نحرقها عرفت بالفحم، وحيث أن العناصر تتحد مكونة مركبات كيميائية كاتحاد الأكسجين بالفحم لإنتاج غاز سام فإن المركبات يجب أن تسمى . لذا فإننا نسمي ذلك الغاز باسم أكسيد الفحم، وهناك مركبات ذات أسماء غير مشتقة من أسماء عناصرها فمثلاً العناصر المكونة لمادة الماء هي الهدروجين والأكسجين ولكن هذه المادة عرفت بالماء لا باسم أكسيد الهدروجين ، وخلاصة القول إن الأمر يتطلب تحديد اسم معين لكل العناصر بحيث يعني هذا الاسم نفس الشيء لأي كيميائي مهما كانت قوميته ، لذلك اتفق على اعتماد التسمية اللغوية الإنجليزية لتسمية العناصر فالمادة التي نستنشقها اسمها بهذه اللغة أكسجين (oxygen) فيكون اسمها الكيميائي عندئذ كذلك ، في حين أن المادة التي نحرقها اسمها بهذه اللغة كربون (carbon) فيكون أسمها الكيميائي عندئذ (كربون) وليس (فحماً) . أما دلالات هذه الأسماء فهي أساساً مختلفة إذ توجد عناصر حملت أسماء مكتشفيها أو أسماء دولهم وعناصر أخرى حملت أسماء كواكب سيارة وغني عن الذكر أنه توجد مقابل كثير من الأسماء الكيميائية للعناصر ما يقابلها في اللغة العربية.

وللتسهيل فإن الأمر تطلب ما هو أبعد من تحديد الأسماء إلا وهو الرمز للعنصر برمز معين ولقد اتفق على أخذ الحرف الأول من اسم العنصر باللغة الإنجليزية وبشكله الكبير (capital letter) ليكون رمزاً له وفي حالة وجود أكثر من عنصر بأحرف أولى متشابهة مثل الكربون (carbon) والكلور (chlorine) يكون رمز أحدهم الحرف الأول ويكون رمز الآخر الحرف الأول يليه حرف آخر من حروف الاسم (small letter) فرمز الكربون (C) والكلور (Cl) ويوضح الجدول٣-١ أسماء ورموز العناصر وفيه يلاحظ وجود أحد عشر عنصراً ذات رموز اشتقت من أسماء لغوية غير إنجليزية ويوضح ذلك الجدول ٣-٢.

الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية	الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية	الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية
أكتيوم	Ac	Actinium	جيرمانيوم	Ge	germanium	بولونيوم	Po	Polonium
فضة	Ag	silver	هيدروجين	H	Hydrogen	براسيوديميوم	Pr	Praseodymium
المنيوم	Al	aluminum	هاهنيوم	Ha	hahnium	بلاتين	pt	platinum
أمريسيوم	Am	americium	هيليوم	He	helium	بلوتونيوم	Pu	Plutonium
آرجون	Ar	argon	هافنيوم	Hf	hafnium	راديوم	Ra	radium
زرنيخ	As	arsenic	زئبق	Hg	mercury	روبيديوم	Rb	Rubidium
آستاتين	At	astatine	هولميوم	Ho	holmium	رينيوم	Re	rhenium
ذهب	Au	gold	يود	I	iodine	رذرفورديوم	Ri	rutherfordium
بوورون	I	Boron	إنديوم	In	Indium	روديوم	Rh	Rhodium
باريوم	Ba	barium	إريديوم	Ir	iridium	رادون	Rn	radon
بيريليوم	Be	beryllium	بوتاسيوم	K	Potassium	روثينيوم	Ru	Ruthenium
بزموث	Bi	Bismuth	كربتون	Kr	Krypton	كبريت	S	Sulfer
فيرميوم	Fm	Fermium	لانثانوم	La	Lanthanum	أنتيموني	Sb	Antimony
بيركيليوم	Bk	Berkelium	ليثيوم	Li	Lithium	سكانديوم	Sc	Scandium
بروم	Br	Bromine	لوتيتيوم	Lu	Lutetium	سيلينيوم	Se	Selenium
فحم	C	Carbon	لورنسيوم	Lr	Lawrencium	سليكون	Si	Silicon
كالسيوم	Ca	Calcium	مندليفيوم	Md	Mendelevium	ساماريوم	Sm	Samarium
كادميوم	Cd	Cadmium	مجنسيوم	Mn	Magnesium	قصدير	Sn	Tin
سيريوم	Ce	Cerium	منجنيز	Mg	Manganese	سترانشيوم	Sr	Strontium
كاليفورنيوم	Cf	Californium	مولبدينوم	Mn	Molybdenum	تانتالوم	Ta	Tantalum
كلور	Cl	Chlorine	نيتروجين	N	Nitrogen	تيربيوم	Tb	Terbium
سوريوم	Cm	Curium	صوديوم	Na	Sodium	تكنيتيوم	Tc	Technetium

جدول (3-1) قائمة بالأسماء والرموز الكيميائية للعناصر المعروفة

الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية	الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية	الاسم بالعربية	الرمز	الاسم بالإنجليزية
كوبالت	Co	Cobalt	نيوبيوم	Nb	Niobium	تيلوريوم	Te	Tellurium
كروم	Cr	Chromium	نتوديميوم	Nd	Neodymium	ثوريوم	Th	Thorium
سيزيوم	Cs	Cesium	نيون	Ne	Neon	تيتانيوم	Ti	Titanium
نحاس	Cu	Copper	نيكل	Ni	Nickel	ثاليوم	TI	Thallium
دسبروزيوم	Dy	Dysprosium	نوبليوم	No	Nobelium	ثوليوم	Tm	Thullium
إربيوم	Er	Erbium	نبتونيوم	Np	Neptunium	يورانيوم	U	Uranium
آينشتينيوم	Es	Einsteinium	أكسجين	O	Oxygen	فاناديوم	V	Vanadium
يوروبيوم	Eu	Europium	أوزميوم	Os	Osmium	تنجستن	W	Tungsten
فلور	F	Fluorine	فوسفور	P	Phosphorus	زينون	Xe	Xenon
حديد	Fe	Iron	بروتاكتينيوم	Pa	Protactinium	يوتيريوم	Y	Yttrium
فرانسيوم	Fr	Francium	رصاص	Pb	Lead	يوتيربيوم	Yb	Ytterbium
جاليوم	Ga	Gallium	بلاديوم	Pd	Palladium	خارصين	Zn	Zinc
جادولينيوم	Gd	Gadolinium	بروميثيوم	Pm	Promethium	زركون	Zr	Zirconium

تابع جدول (3-1) قائمة بالأسماء والرموز الكيميائية للعناصر المعروفة

الاسم بالعربية	الاسم بالإنجليزية	الاسم بغير الإنجليزية	الرمز
		لاتيني	
أنتيموني	Antimony	Stibium	Sb
نحاس	Copper	Cuprum	Cu
ذهب	Gold	Aurum	Au
حديد	Iron	Ferrum	Fe
رصاص	Lead	Plumdum	Pb
زئبق	Mercury	Hydrargyrum	Hg
بوتاسيوم	Potassium	Kalium	K
فضة	Silver	Argentum	Ag
صوديوم	Sodium	Natrium	Na
قصدير	Tin	Stannum	Sn
		الماني	
تنجستن	Tungsten	Wolfram	W

جدول (2-3) قائمة بالعناصر ذات الرموز المشتقة من أسمائها بلغة غير اللغة الإنجليزية

2-3: الصيغ الكيميائية Chemical Formulas

تنقل لنا الصيغ الكيميائية بعض المعلومات التي تشمل التركيب العنصري والأعداد النسبية لكل نوع من الذرات الموجودة في المركب، أو الأعداد الحقيقية لكل نوع من الذرات الموجودة في المركب أو تركيب المركب، ويمكن تقسيم الصيغ حسب كمية المعلومات التي تقدمها.

فالصيغة التي تعطي بشكل مبسط النسبة بين أعداد ذرات كل عنصر موجود في وحدة الصيغ تسمى الصيغة الأبسط (simplest formula) ويمكن أن تسمى بالصيغة الأولية (empirical formula) لأنها عادة مشتقة من نتائج بعض التحاليل العملية، فالصيغ $NaCl$ و H_2O و CH_2 جميعها صيغ أولية .

وتسمى الصيغ التي تبين الأعداد الحقيقية لكل نوع من الذرات الموجودة في جزيء من المادة بالصيغ الجزيئة (molecular formula) فصيغة H_2O هي صيغة جزيءة (كما أنها صيغة أولية)، لأن جزيء

الماء يحتوي على ذرتين هدروجين وذرة أكسجين، والصيغة C_2H_4 هي صيغة جزيءة لمادة الإثلين الذي يحتوي على ذرتين من الكربون وأربع ذرات من الهدروجين، لاحظ أن أبسط صيغة لهذا المركب هي CH_2 ، لأن نسبة الكربون إلى الهدرجين فيه هي ١ إلى ٢ ، فالمادة ذات الصيغة الأولية CH_2 ..، وهكذا أما المركبات الأيونية فلا توجد لها صيغ جزيءة، لأن هذه المركبات لا تحتوي بالطبع على جزيئات والنوع الثالث من الصيغ هو الصيغة التركيبية، structural formula ، مثل :

```
        H       O
        |       ||
H —— C —— C —— O —— H
        |
        H
```

حامض الأسيتيك الموجود في الخل

تمثل الوصلة بين رموز الذرات المختلفة في الصيغة التركيبية " الروابط الكيميائية " التي تربط الذرات ببعضها في الجزيء ، وتزودنا بالمعلومات التي تساعدنا على كتابة الصيغ الجزيئة والأولية . فحامض الاسيتيك الذي عرضنا صيغتة التركيبية يمكننا أن نكتب صيغة الجزيئة هكذا : (C2H4O2)، وتكتب صيغتة الأولية (CH2O).

وتعتبر الصيغ التركيبية أفضل أنواع الصيغ لأنها تعطي جميع المعلومات التي يعطيها النوعان الآخران . إلا أن تعيين الصيغ التركيبية يتطلب جهداً عملياً أصعب ، وسترى كيف يمكن تعيين الصيغ الأولية والجزيئة ، أما معظم الطرق المستخدمة لتعيين الصيغ التركيبية فهي خارجة عن مجال هذا الكتاب .

1-2-3 :الصيغ الأولية **Empirical Formula**

لما كانت أبسط الصيغ تعطي الأعداد النسبية للذرات الموجودة في المركب، فيجب أن تعطي أيضاً الأعداد النسبية لمولات كل عنصر، لذلك للحصول على الصيغ الأولية لمركب يجب أن تعين عدد مولات كل من عناصره الموجودة في عينة معينة، عندئذ نستطيع أن نحسب أبسط نسبة عددية صحيحة من المولات لإيجاد الأعداد أسفل الرموز، وتوضح الأمثلة التالية كيف يمكن عمل ذلك.

المثال (1)

عينة من غاز بني اللون يعتبر ملوثاً رئيسياً للهواء ، وجد أنها تحتوي على 2.34g من N و 5.34 من O . فما هي أبسط صيغة للمركب ؟

الحل :

نحسب عدد مولات كل عنصر موجود . فنحن نعلم أن :

(لماذا) $1 \text{ mol N} = 14.0\text{g N}$

(لماذا) $1 \text{ mol O} = 16.0\text{g O}$

لذلك

$$2.34 \text{ g N} \times \left(\frac{1 \text{ mol N}}{14.0 \text{ g N}}\right) = 0.167 \text{ mol N}$$

$$5.34 \text{ g O} \times \left(\frac{1 \text{ molO}}{16.0 \text{ g O}}\right) = 0.334 \text{ mol O}$$

أي أنه يمكننا كتابة صيغة المركب $N_{0.167}\ O_{0.334}$، وهذه الصيغة تخبرنا حقا بالأعداد النسبية لمولات N و مولات O ، لكن يجب أن يكون للصيغ معنى على المستوى الجزيئي ، لذلك يفضل ان تكون الأعداد المكتوبة تحت الرموز أعداداً صحيحة، فإذا قسمنا على العدد الأصغر نحصل على :

$$N_{\frac{0.167}{0.167}}\ O_{\frac{0.334}{0.167}} = NO_2$$

المثال (2)

ما الصيغة الأولية لمركب يتكون من 43.7%P و 56.3%O وزناً؟

الحل

إنه من المعتاد في التحليل الكيميائي إن تعطى النسبة المئوية للتركيب من حيث الكتلة . وأبسط طريقة للحل هي أن تتصور أن لدينا عينة من المركب تزن 100g ، فمن التحليل تبين أن مثل هذه العينة تحتوي على 43.7g P و 56.3gO .(لاحظ أن النسب المئوية أصبحت جرامات). و الآن ، حيث إننا نعلم كتل الفسفور الأكسجين في نفس العينة ،نحول الكتل إلى مولات ونكمل كما فعلنا من قبل

$$43.7\ \text{g P} \times \left(\frac{1\ \text{mol P}}{31.0\ \text{g P}}\right) = 1.41 \text{mol P}$$

$$56.3\ \text{g O} \times \left(\frac{1\ \text{molO}}{16.0\ \text{g O}}\right) = 3.52\ \text{mol O}$$

فتكون الصيغة هي :

$$P_{1.41}\ O_{3.52} = P_{\frac{1.41}{1.41}}\ O_{\frac{3.52}{1.41}} = PO_{2.50}$$

ويمكن الحصول على أعداد صحيحة بمضاعفة كل هذه القيم ؛ فتكون الصيغة الأولية هي P_2O_5 .

المثال (3)

من المعروف أن الكحول الأيثيلي يحتوي فقط على كربون ، وهيدروجين وأكسجين، تفاعلت 0.1000g منه تفاعلاً تاما مع الأكسجين ونتج $0.1910\ g\ CO_2$ و $0.1172g\ H_2O$، فما هي الصيغة الأولية لهذا المركب ؟

الحل:

تبدو هذه المسألة للعديد من الطلاب للوهلة الأولى مستحيلة ، ولكن دعنا نناقش ما الذي نعرفه وما الذي نستطيع حسابه .

فاتباع نفس الطريقة المستعملة في المثال 2.10 ، نستطيع أن نحسب كتلة الكربون وكتلة الهدروجين في CO_2 و H_2O اللذين تكونا من تفاعل المركب ، ولما كان المصدر الوحيد للكربون والهدروجين هو المركب الأصلي ، فإن الفارق بين كتلة المركب المأخوذ (0.0001g) ومجموع كتل الكربون والهدروجين يجب أن يكون كتلة الأكسجين في العينة الأصلية (0.1000g) ، ويلاحظ أننا يجب ان نحصل على كتلة الأكسجين بهذه الطريقة ، وليس من كتلة للأكسجين في CO_2 و H_2O ، لأن جزءاً فقط من الاكسجين في هذه المنتجات مصدره المركب الأصلي ، وبمجرد أن عرفنا كتل الكربون والهدرجين والأكسجين في العينة (0.1000g) ، نستطيع ان نحسب عدد المولات الموجودة من كل من هذه العناصر في 0.1000g ، وبذلك نوجد الصيغ الأولية للمركب ، وهكذا ، بعد ان وضعنا خطة الحل نستطيع ان نبدأ في الحسابات .

فالكتل الصيغية للمركبات CO_2 و H_2O هي 44.0 و 18.0 على التوالي، والجزء المكون من C في CO_2 هو :

$$\frac{12.0\ g\ C}{44.0\ g\ CO_2}$$

وبالمثل، فالجزء المكون من الهدروجين في H_2O هو:

$$\frac{2.01\ g\ H}{18.0\ g\ H_2O}$$

وكتلة الكربون في المركب الأصلي تساوي كتلة CO_2 مضروباً في الجزء من كتلة الناتج عن الكربون :

$$0.1910\ g\ CO_2 \times \left(\frac{12\ g\ \ C}{44.0\ g\,CO_2}\right) \sim 0.0521\ g\ C$$

وبالمثال ، كتلة الهدروجين في العينة الأصلية :

$$0.1172\ g\ H_2O \times \left(\frac{2.01\ g\ \ H}{18.0\ g\,H_2O}\right) \sim 0.0131\ g\ H$$

والكتلة الكلية الناتجة عن الكربون والهدروجين:

$$0.0521\,g\ C + 0.0131\,g\ H = 0.0652\,g$$

فتكون كتلة الأكسجين :

$$0.1000\ g - 0.0652\ g = 0.0348\ g$$

ثم نحسب عدد مولات C

$$0.0521\ g\ C \times \left(\frac{1\ mol\ \ C}{12.0\ g\,C}\right) - 4.34\times10^{-3}\ mol\ C$$

وبإجراء حسابات مماثلة للهيدروجين والأكسجين نحصل على $1.31\ x\ 10^{-2}$ mol H
و $2.17\ x\ 10^{-3}$ mol O فتكون الصيغة الأولية عندئذ هي :

$$C_{0.00434}H_{0.0131}O_{0.00217} = C_{\frac{O.OO434}{0.00217}}\ H_{\frac{0.0131}{0.00217}}\ O_{\frac{0.00217}{0.00217}}$$

أو

$$C_2H_4O$$

2-2-3 :الصيغ الجزيئة Molecular Formulas

تزودنا الصيغ الجزيئة بمعلومات أكثر من الصيغة الأولية حيث تبين عدد ذرات كل عنصر الموجودة في جزيء من المادة، فالصيغة الأولية CH_2 هي صيغة أي جزيء يحتوي على عدد من ذرات الهيدروجين يساوي ضعف عدد ذرات الكربون، والتحديد من بين كل هذه الاحتمالات يجب معرفة الوزن الجزيء للمركب، لأن الوزن الجزيء دائما هو مضاعف صحيح للوزن الصيغي الأولي كما نرى من الجدول (3-3)، ولكي نوجد عدد مرات احتواء الصيغة الجزيئية على الصيغة الأولية نقسم الوزن الجزيء المعين علمياً على الوزن الصيغي الأولي.

المثال (4)

سائل عديم اللون يستعمل في محركات الصواريخ، صيغتة الأولية NO_2، ووزنه الجزيئي 92.0، فما هي صيغته الجزيئية ؟

الحل

الوزن المحسوب من الصيغة NO_2 يساوي 46.0، عدد مرات احتواء الصيغة الجزيئية على الصيغة الأولية NO_2 في المركب هي:

$$\frac{920}{460} = 2$$

فيكون الوزن الجزيء $(NO_2)_2 = N_2O_4$ رابع أكسيد ثنائي النيتروجين، dinitrogen tetroxide، والصيغة N_2O_4 هي الإجابة الأفضل لأن الصيغة $(NO_2)_2$ تتضمن معرفة للتركيب الجزيئي (أي أنها تعني أن كل وحدتين من NO_2 متصلتان ببعضها بطريقة ما).

الصيغة	الوزن الجزيئي
CH_2	14.0 = 1 × 14.0
C_2H_4	28.0 = 2 × 14.0
C_3H_6	42.0 = 3 × 14.0
C_4H_8	56.0 = 4 × 14.0
C_nH_{2n}	n × 14.0

الجدول (3-3) الأوزان الجزيئة كمضاعفات للوزن الصيغي الأولي

3-2-3 :موازنة المعادلات الكيميائية **Balancing Chemical Equations**

ذكرنا من قبل أن المعادلات الكيميائية هي وصف مختصر للتغييرات التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي، طريقة لتصوير ما حدث قبل وبعد التفاعل، ومن أهم خواص المعادلة الكيميائية أنها تمكننا من تعيين العلاقات الكمية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، ولكي تساعدنا المعادلات على إجراء هذا النوع من الحساب الكيميائي يجب أن تكون متوازنة، أي تخضع لقانون حفظ الكتلة وذلك بأن يكون عدد الذرات من كل نوع متساو على جانبي السهم.

ولكي نخفض الخطأ إلى أدنى حد يجب أن تكون كتابة المعادلة المتوازنة عملية ذات خطوتين:

١. تُكتب أولا معادلة غير متوازنة بصيغ صحيحة لجميع المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل وفي هذه المرحلة لن تكون قادراً على كتابة صيغ المركبات، لذلك سوف نعطيها لك، وسنناقش فيما بعد كيف تكتب الصيغ.

٢. توازن المعادلة بضبط المعاملات التي تسبق الصيغ، ويلاحظ في هذه الخطوة أنه لا يمكن تغيير أي رقم مكتوب أسفل الرموز لأن ذلك يغير من طبيعة المواد، والواقع أنه لا يوجد أي مبرر إطلاقا لكتابة معادلة غير متوازنة لأن وزن المعادلات ممكن دائماً بعدّ الذرات على جانبي المعادلة.

ويمكن وزن معظم المعادلات الكيميائية البسيطة بمجرد فحصها ، وذلك بتعديل المعاملات حتى نحصل على أعداد متساوية بين كل عنصر من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل.

فعلى سبيل المثال نتبع الخطوات التالية للحصول على معادلة متوازنة لتفاعل حامض الهيدروكلوربك (HCl) مع كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) حيث ينتج كلوريد صوديوم ($NaCl$)، وثاني أكسيد الكربون (CO_2)، وماء:

فللحصول على معادلة موزونة بطريقة صحيحة نتبع الخطوات التالية :

١. نكتب المعادلة غير الموزونة

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

٢. ندخل على المعادلة معاملات لوزنها، وهنا قد نحتاج إلى بعض التدريب حتى نستطيع أن نتعلم وزن المعادلة بسرعة، وبالرغم من أنه لا توجد مجموعة قواعد لتخبرك أين تبدأ إلا أنه من الأفضل أن تبحث عن أكثر الصيغ تعقيداً في المعادلة وتبدأ منها، وفي هذه الحالة نبدأ بمركب Na_2CO_3.وحيث أنه يوجد ذرتان من الصوديوم في هذه الصيغة على اليسار يجب أن يوجد كذلك ذرتان من الصوديوم على اليمين ، لذلك نضع 2 أمام صيغة NaC1، وهذا يعطينا:

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO$$

الآن يوجد لدينا ذرتان من Cl على الجانب الأيمن ولكن ذرة واحدة فقط على الجانب الأيسر، لذلك نضع 2 أمام HCl.

$$Na_2CO_3 + 2HC1 \longrightarrow 2NaC1 + H_2O + CO_2$$

بالفحص السريع يتبين لنا أن المعادلة متوازنة.

ذكرنا سابقا أن المعادلة المتوازنة تخضع لقانون فعل الكتلة، ففي المعادلة السابقة، كما هو الحال في أية معادلة، يوجد عدد لا نهائي من المعاملات التي تحقق هذا المطلب فالمعادلات:

$$1/2Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + 1/2\ CO_2 + 1/2\ H_2O$$

$$5\ Na_2CO_3 +10\ HCl \longrightarrow 10\ NaCl + 5\ CO_2 + 5\ H_2O$$

هي معادلات متوازنة أيضاً، والطريقة المعتادة هي باستعمال أقل مجموعة من الأعداد الصحيحة كمعاملات، ولو أنه توجد حالات، كما سترى تكون الاختيارات الأخرى فيها هي الأفضل.

المثال (5)

وازن المعادلة التالية التي تعبر عن إحراق الاوكتان C_8H_{18}، وهو أحد مكونات بنزين السيارات ؟

$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

الحل:

بالفحص السريع للمعادلة نرى أنه يجب علينا أن نعدل المعاملات التي تسبق CO_2، H_2O، وذلك حتى نوازن عدد ذرات C و H، فيمكن موازنة ذرات الكربون بوضع الرقم 8 قبل CO_2، أما الهيدروجين فيوازن بوضع الرقم 9 قبل H_2O ($9H_2O$ تحتوي على 18 من ذرات H لأن كل H_2O تحتوي على 2H).

وهذا يعطي:

$$C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$

نستطيع الآن العمل على الأكسجين، فعلى اليمين يوجد 25 ذرة O (25= 9 + 8 x 2)، وعلى اليسار توجد ذرات O كأزواج، وهذا يعني أنه يجب أن يكون لدينا 1/2 12 زوجاً (جزيئات O_2) ليكون عندنا 25 ذرة O على اليسار . يعطينا ذلك

$$C_8H_{18} + 12\ 1/2\ O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$

و أخيرا نستطيع أن نحذف المعامل الكسر بمضاعفة جميع المعاملات:

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

3-3 : تسمية المركبات الكيميائية The Naming of Chemical Compounds

إذا تصفحت دليلا كيميائيا مثل دليل الكيمياء و الفيزياء (Handbook of Chemistry and Physics) فسوف تجد عددا هائلا من المركبات مدونا فيها ، إلا أن هذه الأعداد تمثل فقط جزءاً من جميع المركبات المكتشفة ، و في كل عام تزداد هذه القائمة طولا ، وتمثل تسمية هذه المركبات تحديا حقيقياً لأنه من المهم ان يكون لكل مادة اسمها الوحيد الخاص بها ، هذا بالإضافة إلى أنه لا يمكن اختيار الاسماء بطريقة عشوائية لأن ذلك يجعل من غير الممكن لأي شخص ان يتذكرها كلها ، لهذا السبب قدمت طريقة منظمة لتسمية المركبات الكيميائية.

وسنصف في هذا الفصل بطريقة مختصرة إلى حد ما كيفية تسمية المركبات غير العضوية، ولهذه المركبات تراكيب لا تتعين مبدئيا بربط ذرات الكربون ببعض وتسمى مركبات الكربون بالمركبات العضوية وسنناقش في الفصل الحادي عشر.

وستجد أثناء دراستك للكيمياء أنه لا تتم تسمية كل مركب باستخدام الطريقة المقترحة ، فبعض المواد الشائعة جدا مثل الماء H_2O و الأمونيا NH_2، قد عرفت قبل تقديم التسمية المنظمة وهي تعرف أكثر بأسمائها الشائعة كذلك للمركبات بالغة التعقيد حيث تكون الأسماء المشتقة على أساس منظم طويلة جداً ومعقدة ومتعبة.

1-3-3 :المركبات الثنائية:

المركب الثنائي يتكون فقط من ذرات عنصرين مختلفين . وعند تسميته يعين أولا العنصر الأقل سالبية كهر بائية (الأكثر فلزية) بإعطائه أسمه المعتاد ، أما اسم العنصر الثاني (وهو يكون تقريباً عنصراً لا فلزياً بشكل دائم تقريباً) فتحصل عليه بإضافة اللاحقة (يد) أو (ide) بالإنجليزية إلى جذع الكلمة كما هو مبين في الجدول (4-3) وإليك بعض الأمثلة النموذجية

NaCl	Sodium chloride	كلوريد الصوديوم
SrO	Strontium oxide	أكسيد الاسترانشيوم
Al_2S_3	Aluminium sulfide	كبريتيد الالومنيوم
Mg_3P_2	Magnesium phosphide	فوسفيد الماغنسيوم
HBr	Hydrogen bromide	بروميد الهيدروجين

ويوجد العديد من العناصر عادة في أكثر من حالة تأكسد موجبة واحدة ، وإذا كان العنصر فلزا ، فتوجد طريقتان يمكن أن تستعملا لبيان حالة تأكسد ، ففي الطريقة الأقدم تستعمل اللاحقتان (يك)

-ic و(وز) ous للتمييز بين حالتي التأكسد العلياء والمنخفضة على الترتيب . وبذلك تعين حالتا التأكسد +3 و +2 للكروم كما يلي :

Cr^{3+}	chromic	$CrCl_3$	chromic chloride	كلوريد الكروميك
Cr^{2+}	chromous	$CrCl_2$	chromous chloride	كلوريد الكروموز

الجدول (3-4) أسماء الانيوتات المشتقة من اللافلزات.

المجموعة VA			المجموعة IVA		
N^{3-}	nitride	نيتريد	C^{4-}	carbide	كربيد
P^{3-}	phosphide	فوسفيد	Si^{4-}	silicide	سيليسيد
A^{3-}	arsenide	أرسينايد			

المجموعة VIIA			المجموعة VI		
F^{-}	fluoride	فلوريد	O^{2-}	oxide	أكسيد
Cl^{-}	chloride	كلوريد	S^{2-}	sulfide	كبيرتيد
Br^{-}	bromide	بروميد	Se^{2-}	selenide	سيلينيد
I^{-}	iodide	يوديد	Te^{2-}	telluride	تيلوريد

وعندما يكون للعنصر رمز مشتق من الاسم اللاتيني للعنصر يستعمل جذع الاسم اللاتيني بشكل عام . فمثلاً في حالة الحديد توجد حالتا تأكسد شائعتان : حديد يك ، Fe^{3+} (ferric) ، وحديد وز ، Fe^{2+} (ferrous) ، وتجد أمثلة شائعة أخرى في الجدول (3-5) ، لا حظ أن هذا النظام يميز فقط بين حالتي التأكسد العليا والمنخفضة ، ولكنه لا يحدد حالة التأكسد للفلز .

وتسمى الطريقة الثانية والمفضلة لبيان حالة التأكسد للفلز بنظام ستوك (Stock system) ،وهي مسماة بأسم الكيميائي الألماني Alfred Stock (1876-1946) . وتشمل وضع رقم روماني مساو لعدد التأكسد للفلز في أقواس تلي الاسم الإنجليزي المنتظم للعنصر، وبذلك تكون Fe^{2+} هي (II) iron ، Fe^{3+} هي iron(III) وتكون المركبات $FeCl_2$ $FeCl_3$:

كلوريد الحديدوز	Iron(II) Chloride	أو	Ferrous chloride	$FeCl_2$
كلوريد الحديديك	Iron(III) Chloride	أو	Ferric chloride	$FeCl_3$

وعلى الرغم من أن نظام ستوك هو المفضل هذه الأيام إلا أنه من الضروري معرفة النظام الأقدم كذلك . فمثلاً إذا احتاجت تجربة ما لمركب $FeCl_3$ iron(III)chloride فمن المحتمل ان نجد الزجاجة المحتوية على المادة المتفاعلة معنونة ferric chloride

الجدول (3-5) فلزات شائعة الوجود في حالتي التأكسد .

الكروم	المنجنيز	الحديد	الكوبالت
Chromium	Manganese	Iron	Cobalt
Cr^{2+}chromous	Mn^{2+}manganous	Fe^{2+}ferrous	Co^{2+}cobaltous
Cr^{3+}chromic	Mn^{3+}manganic	Fe^{3+}ferric	Co^{3+}cobaltic

الرصاص	النحاس	القصدير	الزئبق
Lead	Copper	Tin	Mercury
Pb^{2+}plumbous	Cu^{+}cuprous	Sn^{2+}stannous	Hg^{2+}mercurous (note that there are two Hg atoms)
Pb^{4+}plumbic	Cu^{2+}cupric	Sn^{4+}stannic	Hg^{2+}mercuric

وعند تسمية المركبات التساهمية الثنائية المتكونة بين عنصرين لا فلزين يفضل نظام تسمية ثالث تكون فيه أعداد كل ذرة في الجزيئ محددة ببادئة إغريقية: penta-(5), tetra-(4), tri-(3), di-(2) hexa-(6),hepta-(7),octa-(8),nona-(9),deca-(10),وهكذا. ولايستعمل نظام ستوك عادة لهذه المركبات لأنه لا يميز بين صيغ جزيئية كما في المثالين الأولين التاليين:

ثاني اكسيد النيتروجين — NO_2 nitrogen(IV)oxide
nitrogen dioxide

رابع أكسيد ثنائي النيتروجين — N_2O_4 nitrogen (IV)oxide
dinitrogen tetroxide

خامس أكسيد ثنائي النيتروجين — N_2O_5 nitrogen (V)oxide

dinitrogen pentoxide

ثالث كلوريد الفوسفور PCl_3 phosphorus (III)chloride

phosphorus trichloride

خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 phosphorus (V)chloride

phosphorus pentachloride

وفي بعض الحالات تستعمل البادئة(١) -mono ايضاً لتفادي الالتباس.

ثاني أكسيد الكربون CO_2 carbon dioxide

اول أكسيد الكربون CO carbon monoxide

2-3-3 : مركبات تحتوي على أيونات متعددة الذرات compounds containing polyatomic ions

رأينا سابقاً أن العديد من الأيونات تحتوي على أكثر من ذرة واحدة ، ويُشار إليها بشكل عام الأيونات متعددة الذرات . وتدخل هذه الأنواع في مركبات الأيونية كأنواع متميزة وتبقى دون مساس بها في معظم التفاعلات الكيميائية، وكما في حالة المركبات الثنائية نسمى المواد التي تحتوي على هذه الأيونات دائما بالأيون الموجب أولا.

ومن بعض أمثلتها :

النظام القديم		نظام ستوك	
كبريتات المنجنيز	manganous sulfate	Manganese(II)sulfate	$MnSo_4$
اوكسالات الحديديك	Ferric oxalat	Iron(III)oxalate	$Fe_2(c_2o_4)_3$

3-3-3 : الأحماض الثنائية:

من بين الأقسام الهامة من المركبات التي سنناقشها فيما بعد في هذا الكتاب مواد تسمى الأحماض .

وربما تكون قد قابلت بعض الأحماض الشائعة في المختبر. حامض الهيدروكلوريك مثلا . وبالتأكيد لا بد أنك قد تذوقت الطعم الحامض لعصير الليمون وحامض الأسيتيك في الخل . وكما سنرى ، فالأحماض هي مواد تطلق أيونات $H+$ عندما تذوب في الماء .

ويتكون أحد الأنواع المهمة من الأحماض عندما يذوب في الماء مركب ثنائي مكون من الهدرجين ولا فلز (مثلا كلوريد الهيدروجين ، HCI ، أو كبريتيد الهيدروجين H_2S) ، وتسمى المحاليل المائية لهذه المركبات بالأحماض الثنائية (أو أحيانا أحماض هيدرو hydro acids) فهي تسمى (hydro…ic acid) ، حيث يتم إدخال جذع اسم اللافلز في موضع النقاط . واليك الأمثلة التالية :

حامض الهيدروفلوريك HF hydrofluoric acid
حامض الهيدروكلوريك HCI hydrochloric acid
حامض الهيدروبروميك HBr hydrobromic acid
حامض الهيدرويوديك HI hydriodic acid

وعندما يسمح لهذه الأحماض بالتفاعل على أيون الهيدروكسيد (في تفاعل يسمى بالتعادل neutralization) يتكون أنيون ، فمثلا

$$HCI + OH^- \longrightarrow H2O + CI^-$$

لاحظ أن hydro تعطي ide salts (وسنستعمل تعبير الملح salt كتعبير عام لأي مركب أيوني لا يحتوي على أيون أكسيد أو هيدروكسيد ، مثال ذلك ، كلوريد الصوديوم) .

4-3-3 : الأحماض الاكسجينية oxoacids

الأحماض الأكسجينية هي الأحماض التي تحتوي على هيدروجين ، وأكسجين وعنصر آخر واحد على الأقل . ومن أمثلتها حامض الكبريتيك ، sulfuric acid H_2SO_4، لاحظ أن الهيدروجين مبين أولا في الصيغة ، عندما يستطيع العنصر الثالث (S في حالة H_2SO_4) ان يوجد في أكثر من حالة تأكسد ، يكون أكثر من حامض أكسجيني ممكنا. فمثلا ، يوجد حامضان أكسجينيان للكبريت شائعان وهما H_2SO_4 وH_2SO_3، يحتويان على كبريت في حالات التأكسد +6 و +4 على التوالي.
ويعطي الحامض المحتوي على العنصر في حالة التأكسد الأعلى اللاحقة (يك) ic–، بينما يعطى الحامض الذي يحتوي على العنصر في حالة التأكسد الأقل اللاحقة (وز) ous–، وبذلك يكون لدينا :

حامض الكبريتيك H_2SO_4 sulfuric acid
حامض الكبريتوز H_2SO_3 sulfurous acid

لاحظ ان البادئة (هيدرو) hydro لا تستعمل في تسمية الأحماض الاكسجينية.

تحتوي المركبات الناتجة عن تعادل هذه الأحماض على الأيونات متعددة الذرات.

والأنيون المشتق من الحامض المنتهي بالنهاية (يك)ic ينتهي بالنهاية (ات)ate- بينما الأنيون المشتق من الحامض (وز) ous ينتهي بالنهاية (يت)ite-.

H_2SO_4 sulfuric acid	حامض الكبريتيك	SO_4^{2-} sulfate	كبريتات
H_2SO_3 sulfurous acid	حامض الكبريتوز	SO_3^{2-} sulfite	كبريتيت
HNO_3 nitric acid	حامض النيتريك	NO_3^- nitrate	نترات
HNO_2 nitrous acid	حامض النيتروز	NO_2^- nitrite	نيتريت
$HClO_3$ chloric acid	حامض الكلوريك	ClO_3^- chlorate	كلورات
$HClO_2$ chlorous acid	حامض الكلوروز	ClO_2^- chlorite	كلوريت

تكون بعض العناصر أحماضا اكسيجينية في أكثر من حالتي تاكسد ، وفي هذه الحالة تستعمل البادئات (هيبو)-hypo و (فوق او بير)-per لتسمية حالات التاكسد الأقل والأعلى على الترتيب. ومن الأمثلة الجيدة على ذلك ما يحدث مع الأحماض الأكسجينية للهالوجينات.

Hypochlorous HClO	هيبوكلوروز	ClO^- hypochlorite	هيبوكلوريت
chlorous HClO2	كلوروز	ClO_2^- chlorite	كلوريت
chloric HClO3	كلوريك	ClO_3^- chloate	كلورات
perchloric HClO4	بيركلوريك	ClO_4^- perchlorate	بيركلورات

5-3-3 : الأملاح الحامضية Acid salts

يؤدي التعادل الجزيء للحامض القادر على إعطاء أكثر من +H واحد لكل جزيء الى تكوين أملاح تسمى الأملاح الحامضية ويبين الجدول التالي بعض الامثلة.
وعندما يتكون ملح حامضي واحد فقط (كما في حالة H_2SO_4 أو H_2CO_3)يمكن ان يسمى الملح بإضافة البادئة (باي)-bi الى اسم أنيون الحامض.

الاملاح الحامضية	الحامض المصدر
$NaHSO_4$	H_2SO_4
$NaHCO_3$	H_2CO_3
NaH_2PO_4	H_3PO_4
Na_2HPO_4	

بيكبريتات الصوديوم $NaHSO_4$ sodium bisulfate

بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ sodium bicarbonate

كما يمكن تسمية الملح بتحديد وجود H بكتابة الهيدروجين "hydrogen"

كبريتات الصوديوم الهيدروجينية $NaHSO_4$ sodium hydrogen sulfate

ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم NaH_2PO_4 sodium dihydrogen phosphate

فوسفات الصوديوم الهيدروجينية Na_2HPO_4 sodium hydrogen phosphate

أو فوسفات ثنائي الصوديوم الهيدروجينية (disodium hydrogen phosphate)

لاحظ استعمال البادئة -di (داي أو ثنائي) لتبين عدد ذرات الهيدروجين (كذلك لإزالة أي غموض في عدد ذرات Na في الصيغة الأخيرة).

أسئلة :

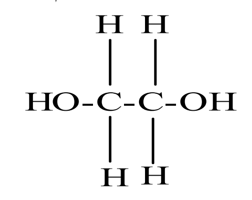
س ١ : عبر بالكلمات عن الفرق بين الصيغة الأولية ، والصيغة التركيبية والصيغ الجزيئة ؟

س ٢ : ما هي الصيغ الأولية لكل ما يلي ؟

ا ـ $(NH_4)_2S_2O_8$ ب ـ Fe_2O_3 جـ ـ Al_2Cl_6

د ـ C_6H_6 هـ ـ $C_3H_8O_3$ و ـ $C_6H_{12}O_6$

س ٣ : تستعمل مادة الإيثيلين جيليكول ، كمقاوم دائم للتجميد ولها الصيغة التركيبية



فما هي صيغتها الجزيئية وصيغتها الأولية ؟

س ٤ : اوزن المعادلات الكيميائية التالية ؟

أ ـ $ZnS + HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2S$

ب ـ $HCl + Cr \longrightarrow CrCl_3 + H_2$

ج ـ $Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow NaI + Na_2S_4O_6$

س ٥ : حلل سائل الفريون المندفع في رذاذ ، ووجد أن لمينة منه تحتوي على
2.5 g Cl و 0.423g C و 1.34g F .

فما هي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟

س ٦ : سائل للتنظيف الجاف يتكون من كربون وكلور ، ووجد أن المركب يتكون من
14.5%C , 85.5%Cl وزنا . فما هي الصيغة الأولية لهذا المركب ؟

س ٧ : وجد أن عينة من ملوث الهواء مكون من الكبريت والأكسجين تحتوي على 1.4g كبريت ، و2.10g أكسجين .

فما هي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟

س ٨ : اكتب الصيغة الكيميائية للمركبات التالية :

1) Nitric Acid .
2) Hypochlorous Acid .
3) Potassium dihydrogern phosphate .
4) Hydrobromic Acid .
5) Ferrous Oxalate .
6) Barium phosphate.
7) Magnesium Carbonate .
8) Nitrogen Dioxide .
9) Ammonium Dicarbnate .
10) Chromic phosphate .
11) Iron (III) Iodide .
12) Cuprous Nitrate .
13) Calcium Acetate .
14) Mangnese (II) sulfate .

س ٩ : اكتب الاسم الكيميائي باللغة الإنجليزية لكل ما يلي :

1 – HNO_2
2 – $HClO_4$
3 – H_2SO_4
4 – $LiHSO_4$
5 – $MnSO_4$
6 – $AgNO_3$
7 - N_2O_4
8 – $Sr(OH)_2$
9 – $Al_2(SO_4)_3$
10 – $CaCO_3$
11 – $BaBr_2$
12 – CuCl
13 – $NaClO_2$
14 – $Mg(ClO_4)_2$
15 – NH_4OH



الكيمياء العامة

الحالة الغازية

الحالة الغازية

٤

الجدارة:

دراسة الحالة الغازية من حيث المتغيرات الثلاثة الضغط و الحرارة و الحجم.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

- استخدام قوانين الغازات لحساب أي متغير مجهول من المتغيرات الثلاثة و هي الضغط و الحرارة والحجم.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٥٪.

الوقت المتوقع للتدريب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة:

- جهاز عرض رأسي (Overhead projector)
- مختبر.

متطلبات الجدارة:

لا يوجد.

4-1 تمهيد:

المادة في الحالة الغازية تشبه المادة في الحالة الصلبة والحالة السائلة في كونها تتكون من دقائق Particles صغيرة في حالة حركة مستمرة، ولكن الغازات تختلف عن السوائل والجوامد فيما يلي :

١. المسافة بين الجزيئات في الغازات متباعدة جداً.
٢. يترتب على هذا ضعف القوى المتبادلة بين الجزيئات لدرجة إمكانية إهمالها.
٣. أيضاً يترتب على ذلك أن حركة جزيءات الغاز عشوائية مما يؤدي إلى عدم تحديد حجم وشكل الغاز وقابليته الكبيرة للانضباط.

مما سبق يتضح أن حجم الغاز يتأثر كثيراً بالضغط ودرجة الحرارة.

4-2 الحجم ووحداته :

الحجم يمثل الحيز من الفراغ، الذي تشغله المادة وبالنسبة للغازات يتحدد الحجم بحجم الوعاء الموجود فيه الغاز والوحدة الدولية للحجم:

= ١ لتر.
= دسم^{٣}
= ١٠ سم × ١٠ سم × ١٠ سم
= ١٠٠٠سم^{٣}

4-3 الضغط و وحداته:

يعرف الضغط بأنه القوة التي تؤثر في وحدة المساحة.

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة التي تؤثر عمودياً على مساحة معينة}}{\text{المساحة}}$$

$$\text{الضغط (بسكال)} = \frac{\text{القوة بالنيوتن}}{\text{المساحة م}^{٢}} = \frac{\text{نيوتن}}{\text{م}^{٢}}$$

في الموائع (السوائل والغازات) يمكن التعبير عن الضغط عند نقطة معينة في باطن المائع بأنه وزن عمود من السائل أو الغاز مساحة مقطعة الوحدة.

وبذلك يكون:

الضغط = (الارتفاع × مساحة المقطع × الكثافة × تسارع الجاذبية) / مساحة المقطع

= الارتفاع × الكثافة × تسارع الجاذبية

الضغط القياسي:

هو متوسط الضغط الجوي عند مستوى سطح البحر، وهو تقريباً يعادل ثقل عمود من الزئبق ارتفاعه ٧٦ سم ومساحة مقطعه ١ سم^{2} عند مستوى سطح البحر وعند درجة صفر مئوي:

1mm Hg = 1 torr

1 atm = 101.325 k Pa

4-4 درجة الحرارة:

هي الصيغة الفيزيائية التي تقيس بها حالة الجسم من حيث البرودة والسخونة أو هي صفة المادة التي تحدد اتجاه انتقال الحرارة بين الأجسام المختلفة عند تلامسها.

وتقاس درجة الحرارة بمقياس سلسيوس المئوي 0° درجة أو درجة مئوية وبالمقياس المطلق $^{\circ}K$ أو درجة مطلقة، و للمقارنة بين المقاسين نأخذ الدرجات الثابتة للماء وهما درجة تجمده ودرجة غليانه وبذلك نرى أنه يمكن التحويل من درجة مئوية وبالعكس باستخدام المعادلة:

المقياس المئوي	المقياس المطلق
100	373
80	353
60	333
40	313
20	293
0	273
-20	153

$$T^{\circ} K = t.^{\circ}c + 273$$

الظروف القياسية :

يقصد بالظروف القياسية درجة الحرارة صفر درجة مئوية(٢٧٣ درجة مطلقة) والضغط ١ض جو (٧٦٠ مم زئبقي)، ولمقارنة خواص الغازات المختلفة مثل الكثافة تقاس الخاصية عند الظروف القياسية.

5-4 قوانين الغازات:

وجد بالتجربة أنه عند درجات الحرارة المرتفعة والضغوط المنخفضة فإن الغازات تتبع ثلاثة قوانين بسيطة تربط حجم الغاز بالضغط ودرجة الحرارة والغاز الذي يتبع هذه القوانين يسمى غازاً مثالياً.

١. **قانون بويل :**

عند ثبوت درجة الحرارة فإن حجم كمية معينة من الغاز يتناسب عكسياً مع الضغط الواقع عليه.

عند ثبوت T

$$V \propto 1/P$$
$$PV = CONST.$$
$$P_1V_1 = P_2V_2$$

انظر الشكل رقم (١ -٤).

٢. **قانون شارل:**

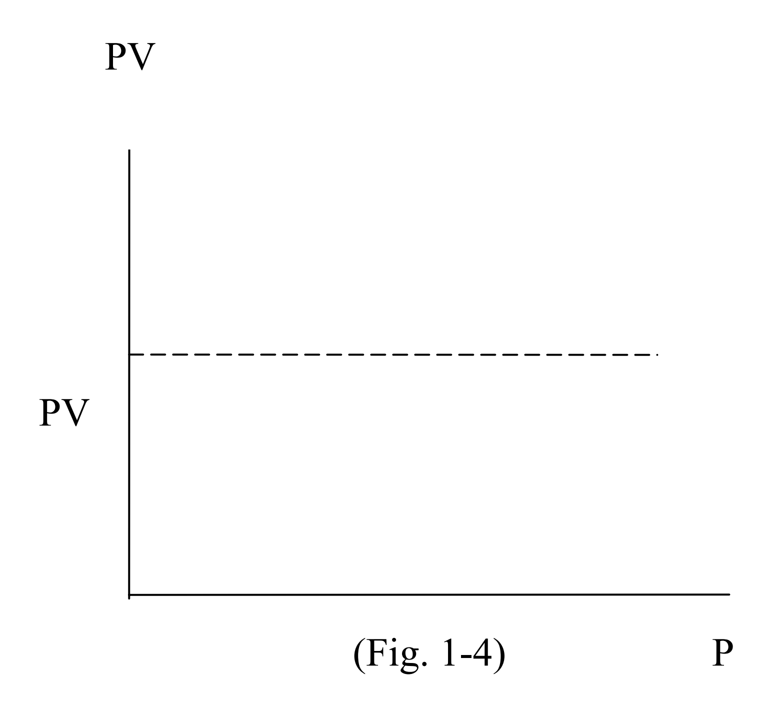
عند ثبوت الضغط فإن حجم كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة.

عند ثبوت P

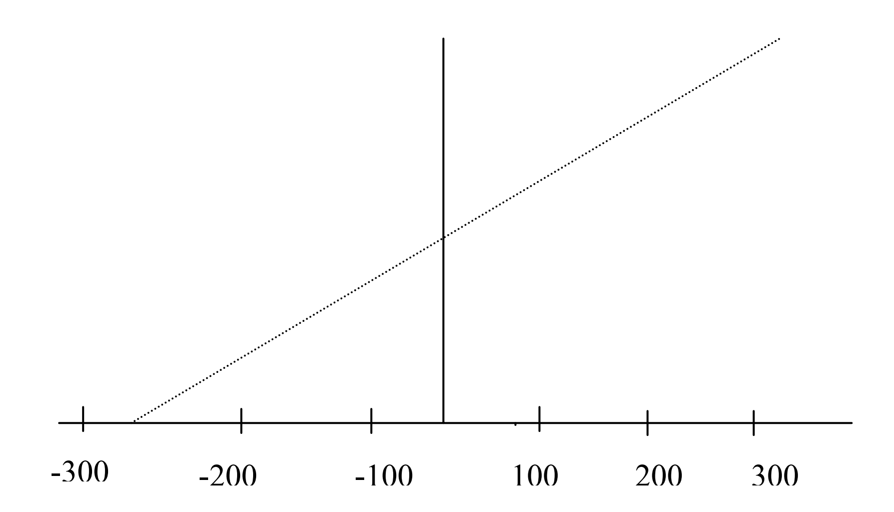
$$V \propto T$$
$$V/T = CONST.$$
$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

من الرسم:

أي أن التغيير في الحجم يزداد بمقدار ١/٢٧٣ من الحجم الأصلي ($V_\circ$) عند درجة صفر مº عندما تزداد درجة الحرارة بمقدار ١مº ،نلاحظ من الرسم أن حجم الغاز ينعدم عند –٢٧٣ مº وذلك لأنه قبل هذه الدرجة يتحول الغاز إلى سائل ويتجمد السائل وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق شكل (٢ -٤).



(Fig. 1-4)



(Fig. 2-4)

٣. قانون الضغط لجاي لوساك :

عند ثبوت الحجم فإن ضغط كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة .

عند ثبوت : V

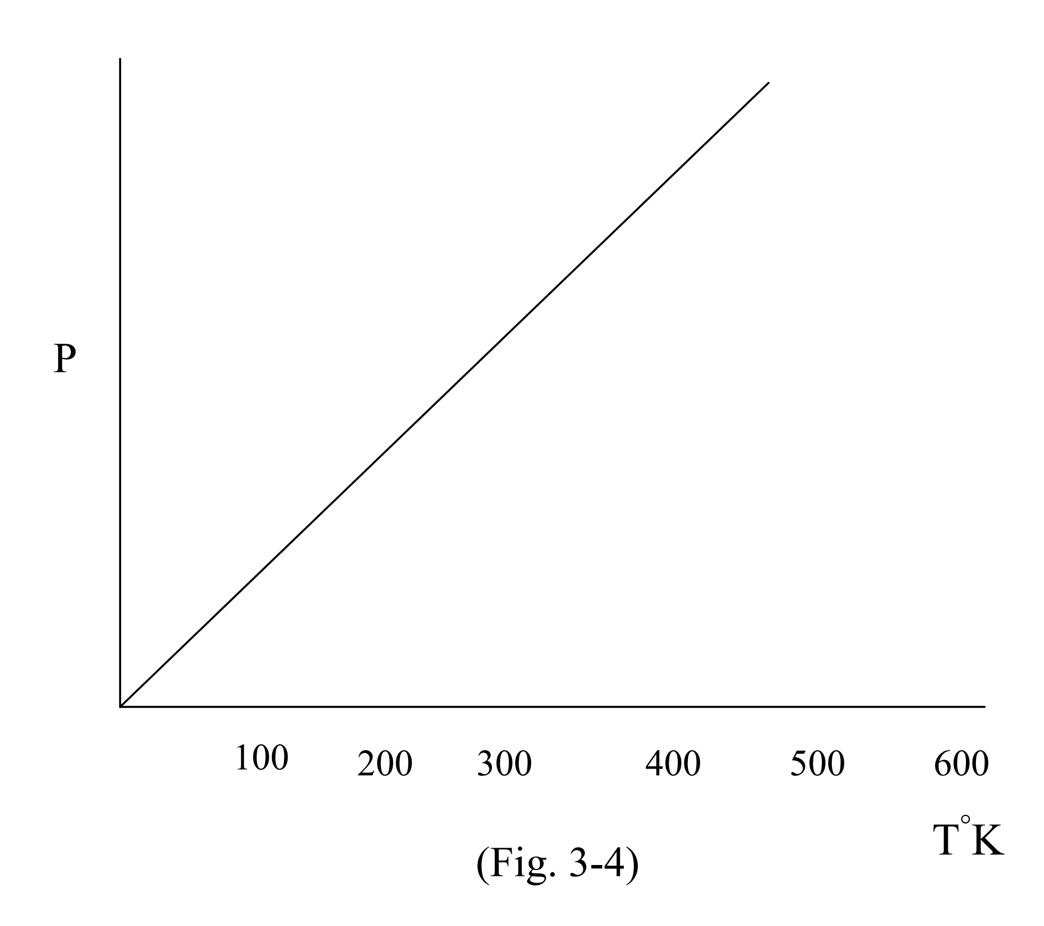
$$P \alpha T$$
$$P/T = CONST$$
$$P_1/T_1 = P_2T_2$$

ونلاحظ من الشكل (3-4) أن :

ضغط كمية معينة من غاز يزداد بمقدار ٢٧٣/١ من الضغط الأصلي (P°) عند درجة صفر م° عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار ١م°.

تمرين :

قارورة زجاجية ملحومة تحتوي على كمية من غاز ما تحت ضغط ٨٤٤ مم زئبق ودرجة حرارة ٢٥م° . فإذا كان أقصى ضغط تتحمله هذه القارورة ٢,٢٤ ض جو ، احسب أقصى درجة حرارة يمكن أن تتحملها القارورة .



(Fig. 3-4)

٤. القانون العام للغازات : **General Gas Law** :

يمكن استنتاج القانون العام للغازات من قانون بويل وقانون شارل على النحو التالي :

من قانون بويل (عند ثبوت T) $V \alpha 1/P$

من قانون شارل (عند ثبوت P) $V \alpha T$

$$V \alpha T/P \ldots$$
$$P V = KT$$

حيث K مقدار ثابت

الثابت K يتناسب طردياً مع كمية الغاز معبراً عنها بعدد المولات (n) أي أن :

$$K \alpha n \quad \text{or} \quad K = nR$$

حيث R يسمى الثابت العام للغاز .

وبذلك يكون القانون العام للغازات على الصورة الآتية :

$$PV = nRT$$

حيث : P = الضغط (ض جو) .

V = الحجم (لتر) .

T = درجة الحرارة المطلقة .

n = عدد مولات الغاز .

R = الثابت العام للغازات

ض جو . لتر (مول . درجة مطلقة)

حساب قيمة الثابت العام للغازات R :

يتم حساب هذه القيمة على اعتبار أن ١ مول من أي غاز يشغل حجماً قدره ٢٢,٤ لتر عند الظروف القياسية .

بالتعويض في المعادلة العامة للغازات :

$$P = 1 \text{ atm.} \quad \& \quad V = 22.4 \text{ L}$$
$$T = 273\ ^{\circ}K \quad \& \quad n = 1 \text{ mole}$$
$$R = PV/nT$$

$$R = \frac{1 \text{ atm.} * 22.4 \text{ L}}{\text{Mole} * {}^{\circ}\text{K}}$$

$$R = 0.082 \quad \text{atm. L. mole}^{-1}\text{. K}^{-1}$$

حساب عدد المولات (n) :

يتم ذلك بمعرفة وزن الغاز بالجرام (W) ووزنه الجزيء (M) من العلاقة :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن الغاز بالجرام}}{\text{الوزن بجزيئي}} \quad \text{أي أن :} \; n = W/M$$

٥. قانون دالتون للضغوط الجزيئة: **Dalton's Law of Partial Pressures**

عند خلط عدد من الغازات في وعاء واحد (شرط عدم حدوث تفاعل بينها) فإن كل غاز ينتشر في الوعاء ويشغل حجم الوعاء ويحدث ضغطاً على الوعاء يسمى الضغط الجزيء ، وينص قانون دالتون على أنه عند ثبوت درجة الحرارة فإن الضغط الكلي الذي يحدثه خليط من الغازات في حجم معين يساوي مجموع الضغوط الجزيئة للغازات المكونة للخليط.

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots$$

حيث P_t = الضغط الكلي .

P_1 = الضغط الجزيء للغاز (١) .

P_2 = الضغط الجزيء للغاز (٢) .

P_3 = الضغط الجزيء للغاز (٣) .

والضغط الجزيء لغاز هو الضغط الذي يحدثه الغاز على جدار الوعاء لو أنه شغل الحيز (الوعاء) بمفرده .

اعتبر خليط غازي يتكون من n_1 مول من الغاز (١) ، n_2 مول من الغاز (٢) ، n_3 مول من الغاز (٣) ، و......... وهذا الخليط يشغل حجماً V عند درجة حرارة T . وإذا تصورنا أن جميع هذه الغازات مثالية ولا يحدث تفاعل بينها فإنه :

$$P_1 = n_1 RT/V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$
$$P_2 = n_2 RT/V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$
$$P_3 = n_3 RT/V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

بجمع المعادلات (١) ، (٢) ، (٣) :

$$Pt = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots\ldots$$
$$= RT/V (n_1 + n_2 + n_3 \ldots\ldots)$$
$$Pt = nt\ RT/V \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث :

العدد الكلي للمولات = $n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots$

وبقسمة معادلة (١) على معادلة (٤) ينتج :

$$P_1/P_2 = n_1/n_2 \Longrightarrow P_1 = n_1/n_t\, P_t$$

وبقسمة معادلة (٢) على معادلة (٤) ينتج :

$$P_2/P_t = n_2/n_t \Longrightarrow P_2 = n_2/n_t\, P_t$$

وبقسمة معادلة (٣) على معادلة (٤) ينتج :

$$P_3/P_t = n_3/n_t \Longrightarrow P_3 = n_3/n_t\, P_t$$

والنسبة بين عدد مولات الغاز والعدد الكلي للمولات تسمى الكسر الجزيء ، أي أن :

الكسر الجزيء للغاز (١) = n_1/n_t

الكسر الجزيء للغاز (٢) = n_2/n_t

الكسر الجزيء للغاز (٣) = n_3/n_t

تمرين :

خليط غازي عند درجة ٢٠م° الضغوط الجزيئة لمكوناته :

٢٠٠ مم زئبق للهيدروجين ، ١٥٠ مم زئبق لثاني أكسيد الكربون ٣٢٠ مم زئبق للميثان ، ١٠٥ زئبق للإثلينين .

ما هو الضغط الكلي للخليط ؟ وما هي النسبة الحجمية للهيدروجين؟

$P_t = P_{H2} + P_{CO2} + P_{CH4} + P_{C2H4}$

$= 200 + 150 + 320 + 105$

$= 775$ mmHg

$P_{H2} = n_{H2}/nt\ P_t$

وطبقاً لفرضية أفوجادرو "الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة والمقاسة عند نفس الظروف تحتوي على نفس العدد من المولات" فإن :

$n_{H2}/n_t =$ حجم H_2 \ الحجم الكلي

$= P_{H2/}P_t$

$= 200/775 = 0.285$

$= 25.8\%$

ويستفاد من قانون دالتون للضغوط الجزيئة في حساب ضغط الغاز النقي عند جمعه فوق الماء، حيث يكون الغاز في هذه الحالة مشبعاً ببخار الماء الذي يحدث ضغطاً جزئياً على جدار الوعاء، وبذلك يكون:

$$P_{dry\ gas} = P_t - P_{H2O}$$

تمرين :

جمع غاز الأكسجين فوق الماء عند ٢٣م° وضغط ٨٠٠ مم زئبق فإذا كان ضغط بخار الماء عند ٢٣م° هو ٢١,١ مم زئبق احسب ضغط الأكسجين الجاف وكسره بجزيئي .

٦. قانون جراهام للانتشار Graham' s Diffusion law

تتميز الغازات بسرعة انتشارها بحيث تشغل الحيز المتاح حتى لو كان يوجد بهذا الحيز غاز آخر ،ودرس جراهام سرعة انتشار عدد من الغازات تحت نفس الضغط ودرجة الحرارة فوجد أن "سرعة انتشار الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة" .

$$C \alpha 1/\sqrt{d} \qquad OR \qquad C\sqrt{d} = CONST.$$

حيث : C = سرعة الانتشار

d = كثافة الغاز .

ولما كانت $d \alpha M$

إذاً

$$C \alpha 1\sqrt{M} \qquad OR \qquad C\sqrt{M} = CONST$$

حيث: M الوزن بجزيئي للغاز.

تمرين: قارن بين سرعتي الانتشار لغاز الهيدروجين وغاز الأكسجين.

التطبيقات العملية لقانون جراهام للانتشار :

(أ) فصل مخاليط الغازات .

(ب) فصل النظائر المشعة .

(ج) تعيين كثافة غاز بمقارنة سرعة انتشاره بسرعة انتشار غاز آخر كثافته معلومة .

(د) تعيين الوزن الجزيءي لغاز بمقارنة سرعة انتشاره بسرعة انتشار غاز آخر معلوم وزنه بجزيئي .

6-4 النظرية الحركية للغازات The Kinetic Theory of Gases

نظراً للتشابه الكبير بين الغازات في العديد من خواصها وانطباق عدد من القوانين (قوانين الغازات) عليها ولما كانت هذه القوانين مبنية على نتائج تجريبية حاول ماكسويل وبولترمان وضع نظرية عامة تصلح لتفسير هذه النتائج ، وطبقاً للمنهج العلمي فإن هذه النظرية تمثل نموذجاً يفسر حقائق تجريبية ومشاهدات مؤكدة كما أنها مبنية عل فروض معينة .

فروض النظرية الحركية للغازات :

١ - الغازات تتكون من دقائق صغيرة تسمى الجزيئات ، وجزيئات الغاز الواحد متشابهة من حيث الكتلة والحجم .

٢ - حجم جزيءات الغاز صغيرة جداً يمكن إهماله بالنسبة لحجم الوعاء .

٣ - جزيءات الغاز متباعدة جداً عن بعضها إلى درجة يمكن معها إهمال قوى التجاذب فيما بينها .

٤ - جزيءات الغاز تتحرك بصورة عشوائية (غير محددة المقدار والاتجاه) . وتصطدم أثناء حركتها بجدار الوعاء مما ينتج عنه الضغط .

٥ - جزيءات الغاز كروية الشكل تامة المرونة أي أنه لا يحدث فقد في كمية الحركة نتيجة التصادم .

٦ - متوسط طاقة حركة جزيءات الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة .

بالاستعانة بالفروض السابقة وباستخدام قوانين ميكانيكا نيوتن أمكن اشتقاق المعادلة التي تعبر تعبيراً كمياً عن النظرية الحركية .

$$PV = 1/3\ mn\bar{c}^2$$

حيث P = الضغط.

V = الحجم.

m = كتلة الجزيء .

n = عدد الجزيئات.

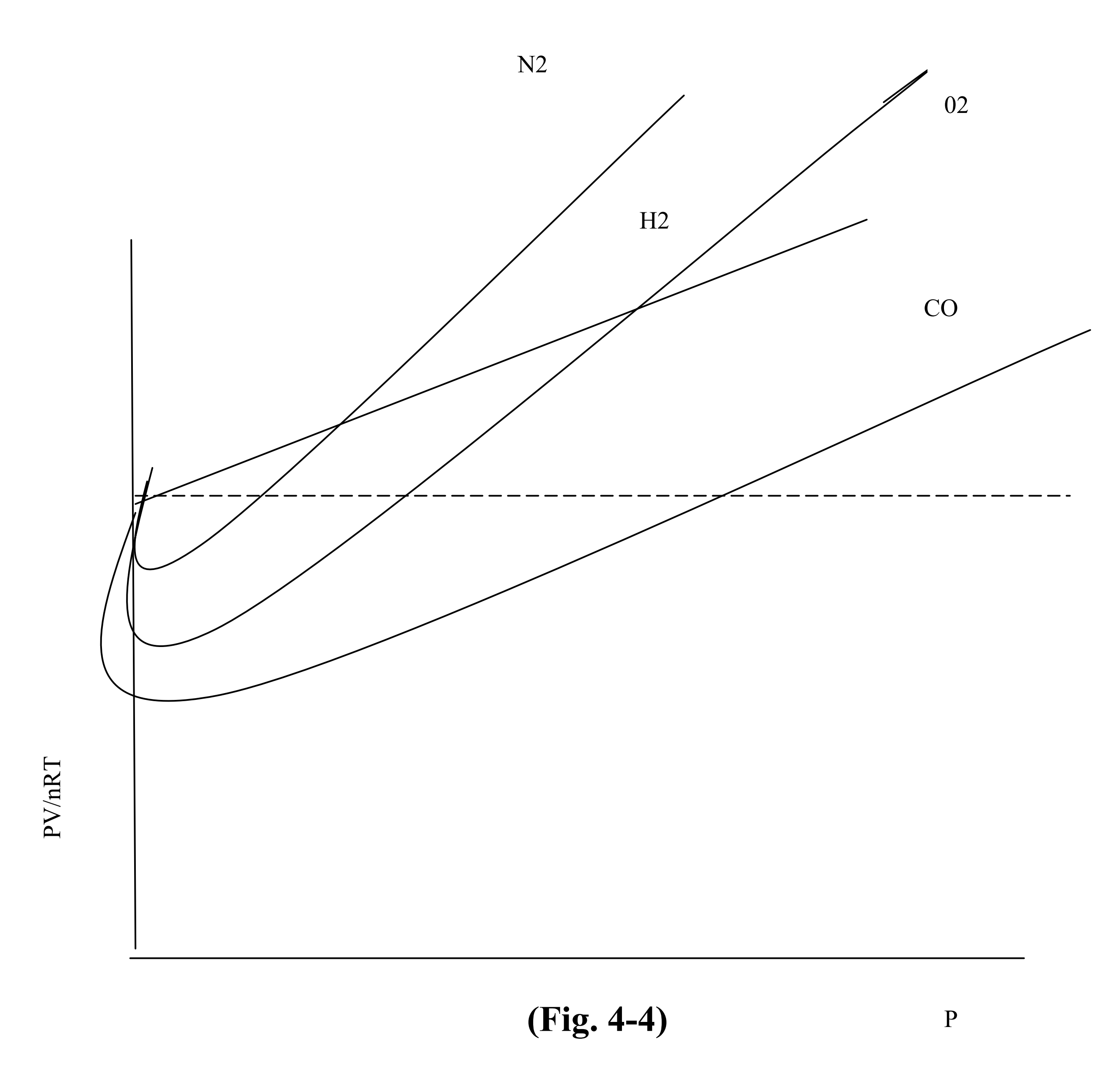
$\bar{c}^2$ = متوسط مربع السرعات.

بعد اشتقاق المعادلة تكون الخطوة التالية طبقاً للمنهج العلمي هي دراسة مدى إمكانية تفسير النتائج التجريبية (قوانين الغازات) باستخدام هذه المعادلة.

حيود الغازات عن السلوك المثالي : Deviation of Real Gases

المعادلة العامة للغازات تنطبق على ما يسمى بالغاز المثالي ، والغازات تتبع السلوك المثالي عند الضغط المنخفض ودرجة الحرارة المرتفعة ، ولوحظ أنه كلما ابتعدنا عن هذه الظروف فإن الغاز يحيد عن القوانين التي سبق دراستها . يتضح كما هو مبين بالرسم أن مقدار الحيود يختلف تبعاً لنوع الغاز ، وتبعاً للظروف (P,T) للغاز الواحد .

انظر الرسم (شكل رقم ٤ -٤)



(Fig. 4-4)

N عدد المولات ، b مقدار ثابت .

٢ - إهمال قوى التجاذب بين جزيءات الغاز ، ولما كان ضغط الغاز ناتج عن اصطدام جزيئاته بجدار الوعاء وقوى التجاذب بين الجزيئات تقلل من سرعتها عند اصطدامها بالجزيئات لذلك فإن الضغط المقاس يكون أقل من الضغط الذي تحدثه الجزيئات فعلاً على جدار الوعاء بما يتناسب مع قوى التجاذب بين

$$F \alpha n^2/V^2$$

$$F = a n^2/V^2$$

حيث F = معامل تصحيح الضغط ، a ثابت ولذلك وضع $(P+an^2/V^2)$ بدلاً من P في المعادلة العامة . وتصبح المعادلة في صورتها النهائية على النحو التالي :

$$(P + an^2/V^2) \; (V - nb) = nRT$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فإن دير فال .

وعند درجات الحرارة المرتفعة والضغوط المنخفضة فإن معاملات التصحيح في المعادلة السابقة تصبح صغيرة إلى درجة يمكن إهمالها أي أن سلوك الغاز يقترب من السلوك المثالي تحت هذه الظروف .

ويمكن حساب قيمة الثابتين a , b لغاز معين بقياس قيمتين لكل من T,V,P لكمية معينة من ذلك الغاز والتعويض في معادلة فإن دير فال للحصول على معادلتين يمكن حلهما لإيجاد قيمتي a , b .

أسئلة :

(١) عينة من غاز تشغل حيزاً بمقدار (٤لتر) تحت ضغط مقداره (٦جو) فإذا كانت درجة الحرارة ثابتة ، احسب الضغط الواقع على الغاز إذا أصبح حجمه (٢ لتر) .

(٢) غاز يشغل (١٠٠ مللتر) في الظروف القياسية ، ما حجمه في درجة ٢٠م وقت ضغط (٧٤٠ملم) زئبق ؟.

(٣) احسب الحجم الذي تشغله كتلة من غاز ثاني أكسيد الكربون تزن (١١ جم) عند ضغط مقداره (٧٠٠مم) زئبق ، ودرجة حرارة صفر مئوي.

(٤) وجد أن كثافة غاز عند الظروف القياسية هي (٩,٩١جم/لتر) . فاحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز .

(٥) كثافة CO_2 ١,٩٦ جم/لتر عند صفر مئوي ، اجو . عين كثافته عند درجة ٢٥م وضغط ٠,٨٥٥٦ جو .

(٦) ما هو الضغط الذي يسلطه ١٠ مولات من ثاني أكسيد الكربون في إناء حجمه ٢لتر وفي درجة حرارة ٧٤م إذا كان

$a = 3.6 \text{ atm. Lit}^2/\text{mole}^2$, $b = 0.0427$ lit/mole



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الكيمياء العامة

الحالة السائلة و الحالة الصلبة

الحالة السائلة و الحالة الصلبة



الجدارة:

فهم وإدراك بعض خواص الطور السائل والطور الصلب للمادة والعلاقة بين الطورين.

الأهداف:

تمكين الطالب من فهم وإدراك

- بعض خواص الطور السائل والطور الصلب للمادة.
- حالة التوازن بين أطوار المادة المختلفة.
- العلاقة بين هذه الخواص وبعض العمليات الكيميائية الهندسية.

الوقت المتوقع للدراسة:

ست ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

٥-١: تمهيد Preface

الحالة السائلة والحالة الصلبة هما اثنان من الحالات الفيزيائية للمادة، توصف هاتان الحالتان أحيانا بالحالات المكثفة (Condensed States) وذلك لتقارب جسيمات كل حالة من بعضها البعض، كما تسمى الحالة السائلة والحالة الغازية بالموائع أو الحالة المائعة (Fluid States)، وذلك بسبب قابليتهما للانسياب (Flow).

الجدول أدناه يتضمن دراسة مقارنة لعدد من خواص الحالتين.

الحالة السائلة	الحالة الصلبة
شكل غير محدد، يتخذ شكل الإناء الذي توضع فيه.	شكل محدد يقاوم التغيير.
قابلة للانضغاط بشكل بسيط.	تقريبا غير قابلة للانضغاط.
كثافة عالية نسبيا.	أعلى من كثافة الحالة السائلة.
تنتشر بشكل سريع خلال السوائل الأخرى القابلة للامتزاج.	تنتشر بشكل بطيء جدا خلال المواد الصلبة الأخرى.
تترتب جسيمات الحالة بشكل يوصف اقل انتظاما مما هو عليه في الحالة الصلبة.	تترتب جسيمات الحالة بشكل ذات درجة انتظام عالية.
جسيمات الحالة تتحرك بشكل عشوائي في الاتجاهات الثلاث.	جسيمات الحالة تتحرك حركة تذبذبية فقط.
المسافات بين الجسيمات قصيرة وقوى الجذب عالية.	المسافات بين الجسيمات قصيرة جدا وقوى الجذب أعلى مما هو عليه في الحالة السائلة.

٥-٢: الحالة السائلة The Liquid State

يمكن استخدام النظرية الجزيئية الحركية (Kinetic Molecular Theory) لوصف الحالة السائلة للمادة بطريقة مشابهة لتلك التي استخدمت لوصف الحالة الغازية، فالسائل بناء على ذلك يتكون من جسيمات دائمة الحركة، وهذه الجسيمات عبارة عن جزيئات أو ذرات أو أيونات، إذن الفرق بين الحالة الغازية والحالة السائلة ينحصر في المسافة بين الجسيمات والتي توصف بالقصيرة جدا في الحالة السائلة وهذا يعني أن قوة قوى التجاذب بين هذه الجسيمات ستكون أعلى مما هي عليه في الحالة الغازية، وفي الواقع إن هذه الحقيقة هي التي تتحكم بمختلف خواص الحالة السائلة، لذلك من الممكن إعطاء تفسير نوعي (qualitative)لعدد من خواص الحالة السائلة الواردة في الجدول على صــ106ــ وفقا للنظرية الجزيئية الحركية، على سبيل المثال

١ - صعوبة انضغاط السوائل يعزى إلى قصر المسافة بين جسيمات الحالة السائلة.

٢ - الحركة المستمرة للسوائل والتي تساعد على انزلاق جسيمات الحالة السائلة على بعضها وبالتالي اتخاذ شكل الإناء الذي يحتويها يعزى إلى امتلاك جسيمات الحالة السائلة لطاقة حركية كافية للتغلب على قوة الجذب بين الجسيمات.

٣ - الانتشار الطبيعي البطيء للسوائل مقارنة بالانتشار السريع للغازات يعزى إلى قصر معدل المسافة بين جسيمات السائل والكثافة العالية للسوائل.

إضافة إلى ما تقدم فإن صفات المادة السائلة مثل درجة الغليان، الضغط البخاري، اللزوجة (viscosity)، حرارة التبخر وتنوع هذه الصفات بين السوائل المختلفة يعتمد بشكل كبير على نوع وقوة قوى التجاذب غير الكيميائية (Intermolecular Attractive) (مثل: الرابط الهيدروجيني، قوى التجاذب بين الأيونات، القوى التشتتية..........إلخ).

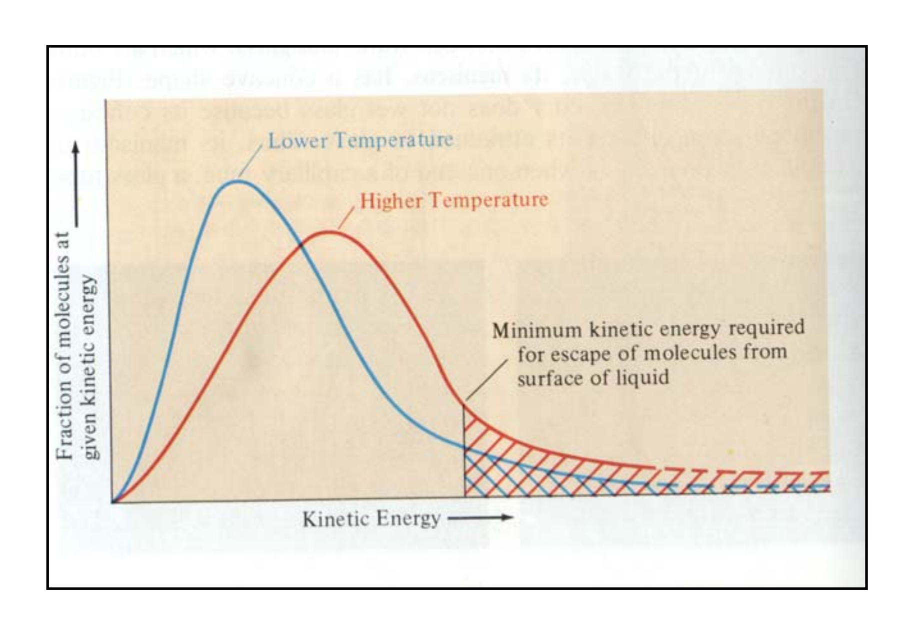
٥-٢-١: التبخر و التكاثف Evaporation and Condensation

الشكل أدناه يعرض لنا العلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية وكذلك توزيع الطاقة الحركية بين جزيئات الموائع (السوائل والغازات) عند درجتين حراريتين مختلفتين، دراسة الشكل تقود إلى الاستنتاجات التالية:

١ - تعتمد الطاقة الحركية لجزيئات السائل - مثلها مثل جزيئات الغاز على درجة الحرارة.

٢ - يزداد عدد جزيئات السائل التي تمتلك طاقة حركية عالية مع ارتفاع درجة حرارة لسائل، لهذا السبب اتسعت المساحة المحصورة تحت المنحنى عند درجة الحرارة العالية مقارنة بالمساحة المحصورة تحت المنحنى عند درجة الحرارة الأقل في الشكل أدناه.

٣ - الزيادة في الطاقة الحركية للجزيئات لا تتوزع بشكل متساو بين جزيئات السائل وهذا ما يؤكده الخط المنحنى في الشكل أدناه. تعزى الزيادة غير المتساوية للطاقة الحركية للجزيئات إلى تنوع قوة الجذب بين جزيئات السائل بتنوع موقع هذه الجزيئات في السائل، على سبيل المثال، تمتلك جزيئات سطح السائل طاقة حركية أعلى نسبيا مقارنة بالطاقة الحركية لجزيئات بقية السائل.



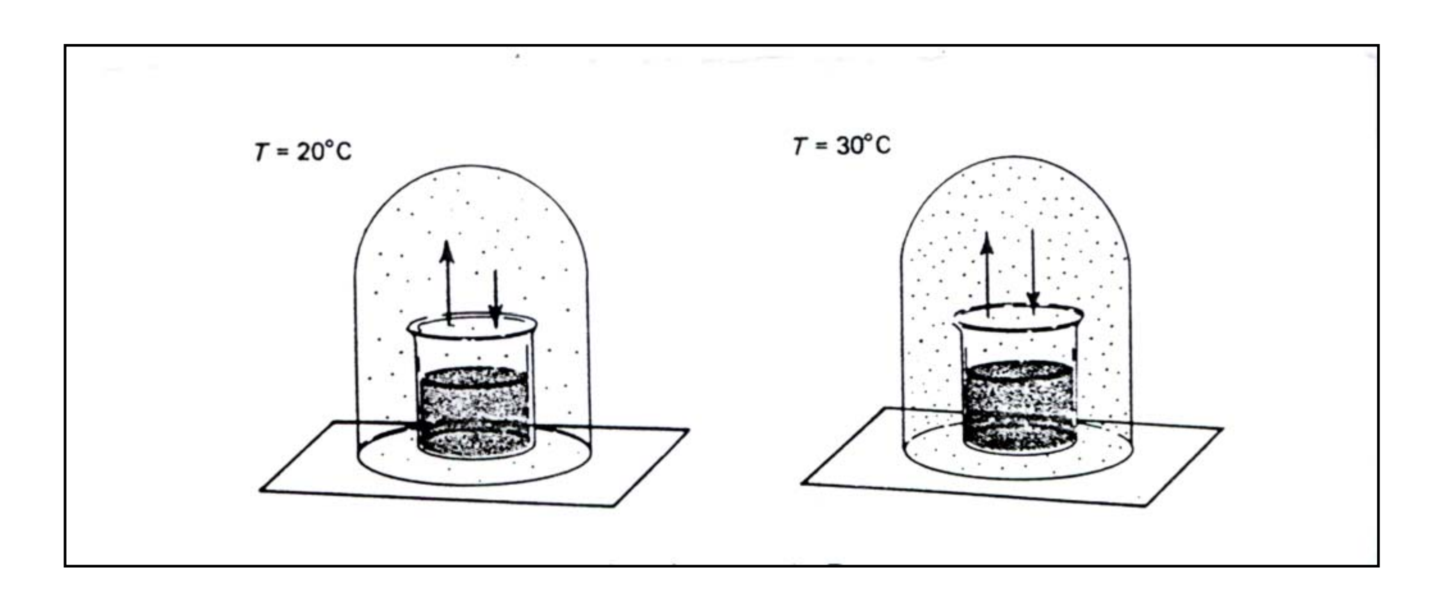
(المصدر رقم ١)

في ضوء ما تقدم يمكن القول إن هناك نسبة معينة من جزيئات السائل تمتلك الحد الأدنى أو أكثر من الطاقة اللازمة للانفصال عن بقية السائل والانتقال إلى الحالة البخارية (أو الحالة الغازية) وهذا ما يسمى بعملية التبخر، يزداد معدل سرعة التبخر بارتفاع درجة حرارة السائل. لماذا؟

تمتاز جزيئات البخار بحركات مستمرة غير منتظمة و سرعات مختلفة، هذا يقود إلى التوقع بوجود جزيئات بخار بطيئة الحركة تقع فوق سطح السائل، هذا يعني في حالة ارتطام هذه الجزيئات البخارية مع جزيئات سطح السائل فإن هذه الجزيئات البخارية سوف تفقد قسما من طاقتها الحركية مما يؤدي بالنهاية إلى تحول هذه الجزيئات إلى الحالة السائلة، وهذا يسمى بالتكاثف (Condensation)، حيث إنه عكس عملية التبخر.

٥-٢-٢ : توازن الحالة والتوازن الحركي Phase Equilibrium and Dynamic Equilibrium

الشكل أدناه يتضمن أناء يحتوي على سائل ومغطى بناقوس زجاجي (A Bell Jar) يسمى بالنظام المغلق .(Closed System).



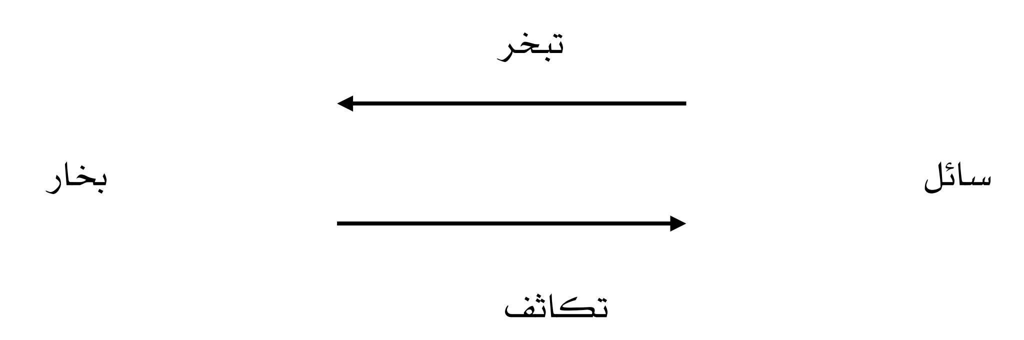
(المصدر رقم ٢)

من خلا متابعة عملية التبخر داخل هذا النظام لوحظ في البداية نقصان بسيط في حجم السائل ولكن بعد فترة زمنية لوحظ ثبوت مستوى أو حجم السائل. فسرت هذه الملاحظات على النحو الآتي:

نقصان حجم السائل ناتج عن تحول عدد من جزيئات سطح السائل ذوات الطاقات الحركية العالية إلى الحالة البخارية ، على الرغم من إن هناك عدداً من هذه الجزيئات البخارية قد تتكاثف ثانية ، التكاثف ناتج عن فقدان هذه الجزيئات بعضا من طاقتها الحركية نتيجة لتصادمها مع جدار الناقوس الزجاجي وكذلك مع جزيئات سطح السائل.

أما ثبوت مستوى أو حجم السائل بعد فترة زمنية يرجع إلى تساوي معدل سرعة تبخر مع معدل سرعة تكاثف بخار السائل، تسمى بتوازن الحالة أو الطور.

في حالة حصول هذا النوع من التوازن أو التغيرات داخل نظام مغلق فعندئذ تسمى بالتوازن الديناميكي أو التوازن الحركي



ملاحظة: تساوي طول السهمين المتعاكسين في المخطط أعلاه يشير إلى حالة التوازن.

على عكس النظام المغلق فإن النظام المفتوح (Open System) (سائل داخل حاوية مفتوحة النهاية أي متصل مع الهواء الجوي) عمليا لا يصل إلى حالة التوزان الحركي بين السائل و بخاره بل تستمر عملية التبخر حتى يتبخر كافة السائل.

يعزى استمرار التبخر في النظام المفتوح إلى إن جزيئات الهواء تجرف أو تأخذ بعيداً جزيئات بخار السائل مما يؤدي - وفقاً لمبادئ لي شاتلية (Le Chatelier Principles) - إلى الإخلال بحالة التوازن بين جزيئات السائل و جزيئات بخاره مما يدفع بالسائل إلى الاستمرار في التبخر حتى النهاية في محاولة السائل للوصول إلى حالة التوزان مع بخاره.

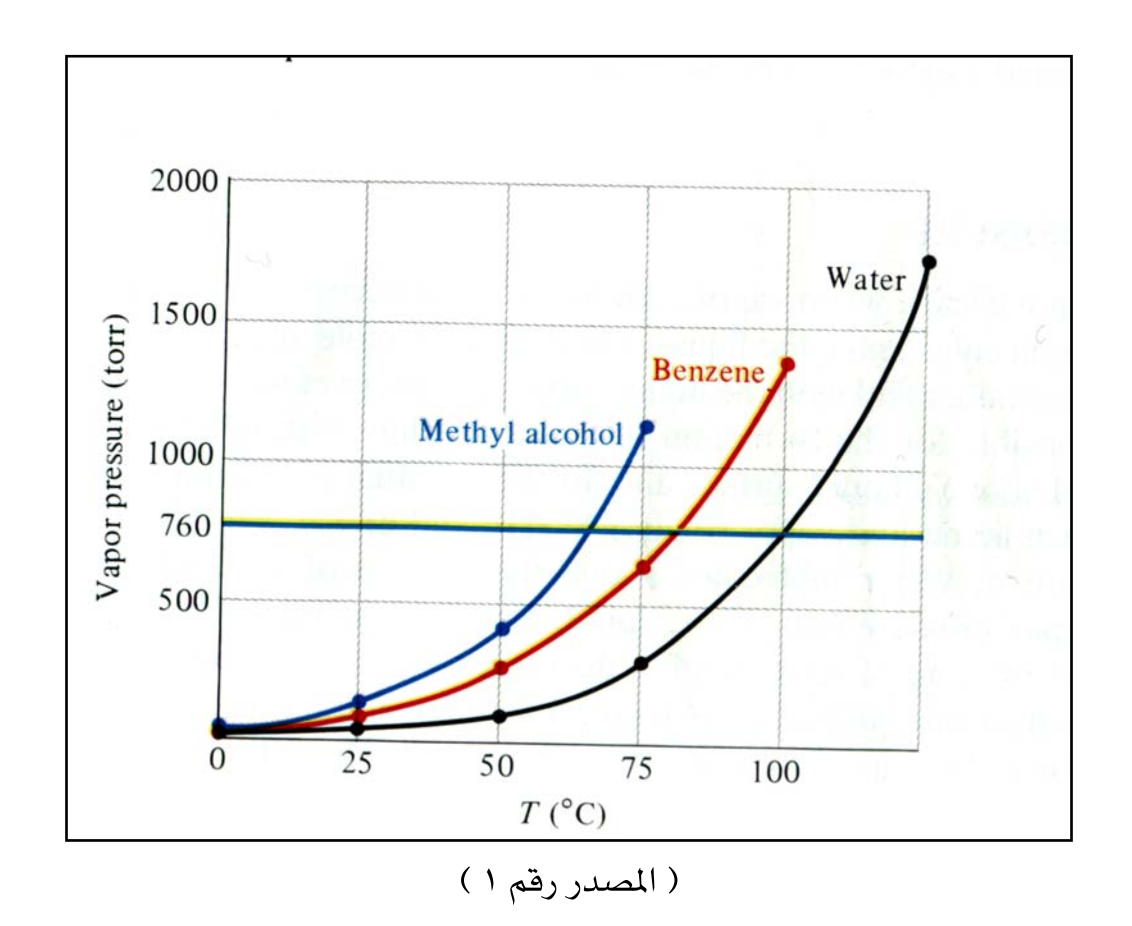
٥-٢-٣: ضغط بخار السائل Liquid Vapor Pressure

للبخار - باعتباره غازاً - ضغط يمتاز بأنه - في حالة النظام المغلق - يزداد تدريجياً الوصول إلى حتى حالة التو زان الديناميكي أو الحركي حيث يصبح مقداره ثابتاً و لا يتغير مهما طال الزمن مادامت الظروف الأخرى (مثل درجة الحرارة)، ثابتة، يسمى هذا الضغط عند التوزان بضغط بخار السائل أو بضغط بخار التوزان (Equilibrium Vapor Pressure).

مادام السائل موجودا بكمية كافية للوصول إلى حالة الاتزان فإن:

(١) زيادة كمية السائل و (٢) زيادة حجم محيط السائل لا يؤثران على ضغط بخار السائل، على العكس من ذلك - فإن تغير درجة حرارة السائل أو المحيط تؤثر على ضغط البخار، يزداد ضغط البخار بزيادة درجة الحرارة. لماذا؟

يعتمد مقدار الزيادة أو النقصان في ضغط بخار السائل نتيجة لرفع أو خفض درجة الحرارة على طبيعة السائل (أو على طبيعة قوى التجاذب بين جزيئات السائل) إذ يؤدي نفس الارتفاع في درجة الحرارة إلى زيادة مختلفة في الضغوط البخارية للسوائل المختلفة كما يتبن في الشكل أدناه.



(المصدر رقم ١)

يقاس ضغط بخار السائل بواسطة جهاز يسمى مانوميتر (Manometer).

٥-٢-٤ : درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج Critical Temperature and critical pressure

لما كانت الطاقة الحركية للحالة السائلة تتناسب طردياً مع درجة الحرارة فيبدو من المنطق (logic) أن نتوقع وجود درجة حرارية معينة تكون عندها الطاقة الحركية لبعض المواد السائلة كبيرة جداً بحيث تتلاشى كافة قوى الجذب غير الكيميائية بين جزيئات المادة السائلة مما يجعل من وجود هذه المادة في الحالة السائلة أمراً غير ممكن، تسمى الدرجة الحرارية التي فوقها لا يمكن للحالة السائلة أن توجد بدرجة الحرارة الحرجة.

أقل ضغط يستخدم لتسييل الحالة الغازية لمادة عند درجة حرارتها الحرجة يسمى بالضغط الحرج، علماً أنه من غير الممكن تسييل غاز عند درجة حرارية فوق الدرجة الحرجة للحالة السائلة للمادة الغازية.

في ضوء ما تقدم يمكن القول أن هناك درجة حرارة وضغط يصبح عند أحدهما مسأله وجود الحالة السائلة أو الحالة الغازية لبعض المواد بالأمر غير الممكن.

٥-٢-٥ : الغليان ودرجة الغليان Boiling and Boiling Temperature

بغض النظر عن كون النظام مفتوحاً (متصلاً بالهواء) أو مغلقاً (معزولاً عن الهواء) فإن علمية تسخين السائل تقود إلى زيادة مستمرة في درجة حرارة السائل والطاقة الحركية لجزيئاته مما يؤدي بالنهاية إلى استمرار تفوق عملية التبخر على علمية التكاثف، خلال عملية التسخين هناك درجة حرارية معنية حينما يصل إليها السائل سيكون عندها عدد الجزيئات التي تمتلك القدر الكافي من الطاقة الحركية الذي يمكنها التغلب على قوى التجاذب ومن ثم التبخر مساو لكامل عدد جزيئات السائل، عند هذه الدرجة الحرارية سيكون للسائل المتحول إلى بخار ضغط بخاري مساوياً لضغط النظام الخارجي المحيط بالسائل سواء كان هذا النظام الهواء الجوي أو الحيز المغلق المحيط بالسائل كما هو الحال في النظام المغلق، وفي هذه الحالة لن ينحصر مكان تحول جزيئات السائل إلى بخار عند السطح الفاصل بين السائل وما يحيط به بل سيمتد إلى جميع أجزاء السائل، وعملياً سيشاهد عند هذه الدرجة تكون فقاعات (Bubbles) غازية وسط السائل، وحيث أن هذه الفقاعات عبارة عن بخار موجود في وسط السائل فأنها ستعاني من ضغط جزيئات السائل الأخرى التي لم تتحول بعد إلى بخار مما يقود هذه الفقاعات إلى مقاومة الضغط بضغط مضاد يؤدي بالنهاية إلى ارتفاع هذه الفقاعات إلى سطح السائل، عند سطح السائل تنفجر هذه الفقاعات محررة بخار السائل إلى الهواء الجوي أو المحيط الخارجي للسائل، حدوث انفجار الفقاعات عند سطح السائل يلغي وبشكل عملي وجود السطح الفاصل بين الحالة السائلة والحالة الغازية (أو البخارية) للمادة.

توصف حالة السائل عند الدرجة الحرارة اللازمة لحدوث انفجار الفقاعات الغازية علي سطح السائل بالغليان (Boiling)، إذن الغليان في الطريقة التي تتم بواسطتها عملية تبخر السائل حينما يصبح ضغط بخار السائل مساوياً للضغط المحيط به، وتسمى الدرجة الحرارة التي تؤدي إلى مساواة ضغط السائل مع ضغط المحيط الخارجي بدرجة الغليان.

يمكن الاستنتاج مما تقدم أن عملية التبخر (الغليان) عند درجة الحرارة المعينة تختلف عن عملية التبخر التي تحصل عند درجات حرارية أخرى.

يتضح من العرض أعلاه:

١ - أنه متى ما كان ضغط الفقاعات أقل من الضغط الجوي أو المحيط الخارجي فإن عملية الغليان لا يمكن أن تحصل وذلك لأن الفقاعة سوف تنهار (Collapase) (أي لا تلقي بمحتواها من البخار إلى المحيط الخارجي للسائل).

٢ - أنه متى ما كان الضغط الخارجي منخفضاً فإن درجة غليان نفس السائل ستكون منخفضة والعكس متى كان مرتفعاً، وهذا ما يفسر لماذا طهي الطعام باستخدام الماء المغلي عند قمم الجبال حيث الضغط الواطئ يتطلب فترة زمنية أطول من عملية طهي الطعام عند مستوى سطح البحر (Sea Level) .

٣ - حيث أن عملية التبخر تعني بحد ذاتها التغلب على قوى التجاذب فيما بين جزيئات السائل، وحيث أن هذه القوى تختلف من سائل لأخر فإن هذا يعني أيضاً أنه إذا كان الضغط الخارجي المحيط بعدة سوائل ثابتاً فإن درجة غليان هذه السوائل ستكون مختلفة لهذا السبب وجد أنه يمكن اتخاذ درجة غليان السوائل كخاصية من خواص السوائل شريطة قياسها لجميع السوائل عند ضغط خارجي ثابت مثل الضغط القياسي (Standard Pressure) أو الضغط الاعتيادي (Normal Pressure) والذي هو 760 ملم زئبق أو واحد جو، عند اتخاذ الضغط القياسي أو الاعتيادي مقياساً فتدعى درجة الحرارة التي عندها يغلي السائل بدرجة الغليان القياسية أو الاعتيادية والتي يمكن تعريفها على أنها الدرجة والتي يصبح عندها ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الجوي (1جو أو 760 ملم زئبق).

٥-٣: الحالة الصلبة Solid Phase

على العكس من الحالة الغازية التي تتميز بأعلى درجات الانتظام توصف الحالة الصلبة بأعلى درجات الانتظام (The Highest Degree of Order) بالإضافة إلى ذلك تتميز الحالة الصلبة بأن جسيماتها تتخذ مواقع محدودة نوعاً ما، وهذا ساعد على المحافظة على شكل محدد (Definite) للحالة الصلبة لمادة ما.

نعم تتحرك جسيمات الحالة الصلبة في مواقعها حركة تذبذبية (Vibrant Motion) ألا أنه من الممكن أن تنتشر ولو ببطء جسيمات المادة الصلبة خلال مادة صلبة أخرى ، على سبيل المثال ـ تثبيت محكم لشريط من الذهب فوق شريط من الرصاص يُظهر ولو بعد فترة زمنية طويلة نسبياً انتشار بعض ذرات الذهب بين ذرات الرصاص.

مواد صلبة أخرى ـ مثل ملح الطعام ـ لا تظهر انتشاراً في مواد صلبة أخرى على الإطلاق حيث تعزى هذه إلى قوى التجاذب بين جسيمات المادة الصلبة .

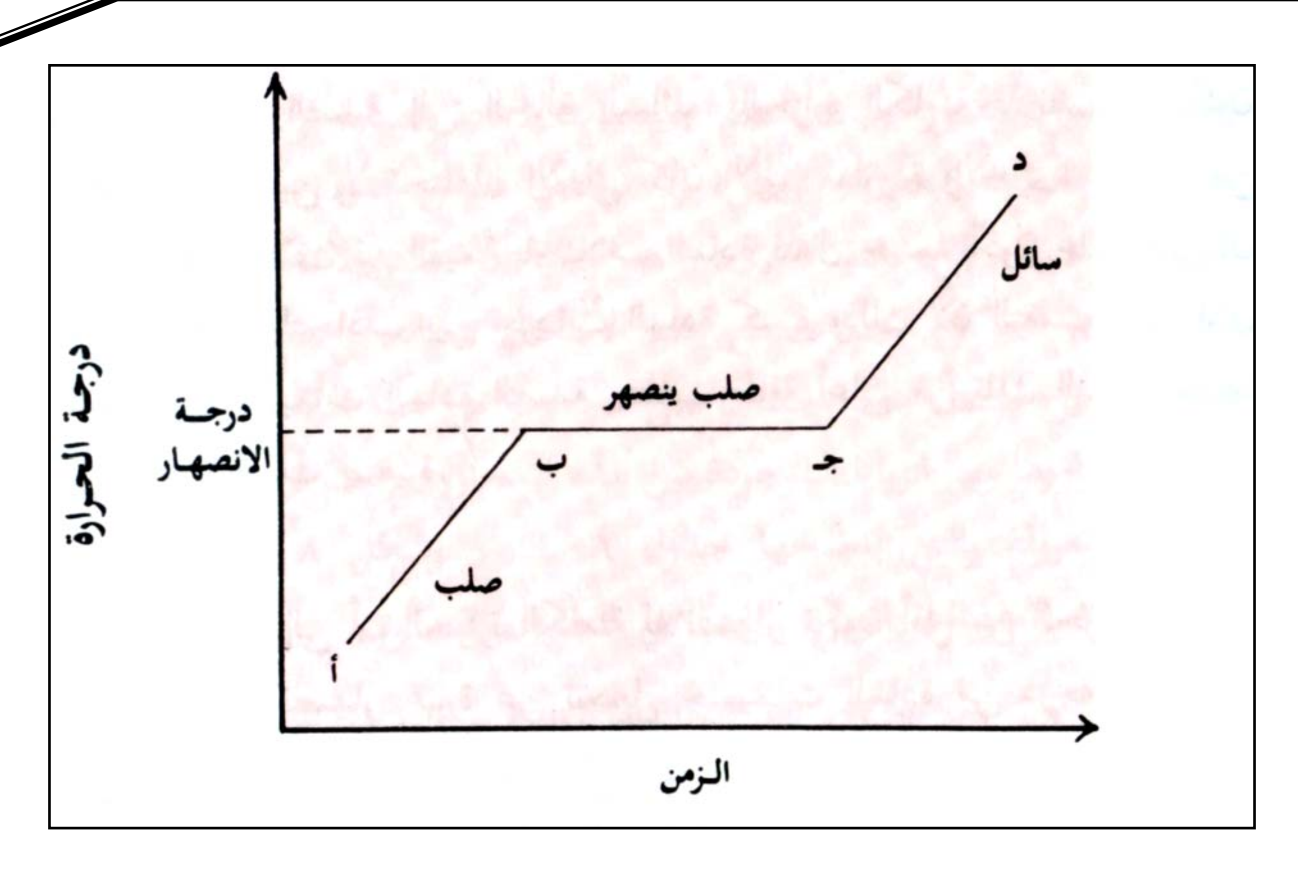
٥-٣-١: ضغط بخار المادة الصلبة Solids Vapour Pressure

يمكن للمادة الصلبة مثل اليود الصلب وثاني أوكسيد الكربون الصلب أن تتحول إلى الحالة الغازية (أو البخارية) عبر عملية التسامي (sublimation)(تبخر المواد الصلبة بشكل مباشر دون المرور بالحالة السائلة) وحيث أن جزيئات (أو جسيمات) المادة الصلبة تختلف فيما بينها بمقدار الطاقة الحركية مثلها في ذلك مثل الجزيئات (أو جسيمات) المادة في حالة السائلة أو الغازية فإن ذلك يعني وجود كمية محدودة من الجزيئات ـ عند درجة حرارة محددة ـ تمتلك قدراً كافياً من الطاقة الحركية يمكنها من التغلب على قوى التجاذب فيما بينها وبين الجزيئات الأخرى وبالتالي الانفكاك من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية، وبنفس الطريقة التي ذكرت في حالة تبخر السائل فإن سرعتي تحويل جسيمات المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية والعكس ستصلان عند ثبوت درجة الحرارة إلى حالة التساوي وهذا يعني نشوء حالة توازن حركي بين الحالتين الصلبة والغازية وعند هذه الحالة أي عند حدوث هذا التوازن عند درجة حرارة معينة فإن ضغط بخار المادة الصلبة يكون ثابتاً و يسمى بضغط بخار التوازن للمادة الصلبة أو باختصار ضغط بخار المادة الصلبة.

إن اختلاف قيم الضغط البخارية للمواد الصلبة المختلفة عند ثبوت درجة الحرارة يدل على اختلاف وتنوع قوة قوى التجاذب بين جسيمات هذه المواد بحيث ارتفاع الضغط البخاري لمادة مقارنة مع مادة صلبة أخرى يدل على ضعف قوى التجاذب و التماسك بين جسيمات تلك المادة ذات الضغط البخاري العالي.

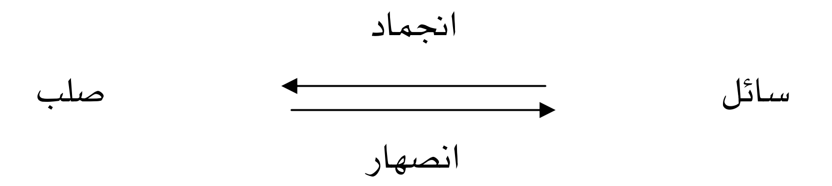
٥-٣-٢: الانصهار ودرجة الانصهار Fusion and Melting Point

يوضح منحنى التسخين في الشكل أدناه أن تسخين المادة الصلبة يؤدي في البداية(المقطع أب في الشكل) إلى ارتفاع درجة الحرارة للمادة الصلبة وذلك لاكتساب جسيمات المادة للطاقة الحرارية، إلا أن التسخين أو الطاقة المكتسبة منه تتوقف عند التأثير في زيادة درجة الحرارة أو الطاقة الحركية للمادة (المقطع ب جـ في الشكل)، السبب في هذا التوقف يعود إلى أن الطاقة الحرارية المكتسبة من التسخين تستهلك في عملية صهر (Fusion) المادة الصلبة، حينما تتحول كل المادة الصلبة إلى سائل تستأنف مرة أخرى تأثيرها في زيادة الطاقة الحركية للمنصهر ورفع درجة حرارته (المقطع جـ د في الشكل).



(المصدر رقم ٢)

تسمى درجة الحرارة التي عندها توجد المادة بحالتها السائلة و الصلبة معاً أما بدرجة الانجماد (Freezing point) إذا كانت الحالة البدائية للمادة هي الحالة السائلة أو بدرجة الانصهار (Melting point) إذا كانت الحالة البدائية للمادة هي الحالة الصلبة.



هذا يعني أن درجة انصهار الحالة الصلبة تساوي درجة انجماد الحالة السائلة لنفس المادة وعليه يمكن تعريف درجة الانصهار (أوالانجماد) بأنها الدرجة الحرارية التي عندها يتساوى معدل سرعة الانصهار مع معدل سرعة الانجماد لنفس المادة وتحت ضغط محدد ، في حالة قياس هذه الدرجة تحت الضغط الجوي الاعتيادي فإن هذه الدرجة تسمى بدرجة الانصهار (أوالانجماد) القياسية أو الاعتيادية. كمية الحرارة اللازمة لتحويل حول واحد من المادة في الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة بحرارة الانجماد (أو إنثالبي الانجماد) ويرمز لها ب الانجماد ΔH وهي كمية سالبة أي حرارة منبعثة

(Exothermic) في حين تسمى كمية الحرارة المكتسبة اللازمة لتحويل مول واحد من المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بالحرارة الكامنة للانصهار(أو بإنثالبي الانصهار) ويرمز لها بـ الانجماد ΔH وهي كمية موجبة أي حرارة ممتصة (Endothermic)، تكون الكميتان بالطبع متساويتين ولا تختلفان إلا في كون الأولى حرارة منبعثة والأخرى مكتسبة من قبل المادة.

$$\Delta H_{\text{الانجماد}} = -\Delta H_{\text{الانصهار}}$$

تنوع هذه الدرجات الحرارية كذلك الكميات الحرارية بتنوع المواد، ويعزى السبب في ذلك إلى تنوع قوى التجاذب أو التماسك بتنوع أو اختلاف المواد.

مما يجدر الإشارة إليه أن الحرارة الكامنة للانصهار تكون أقل من الحرارة الكامنة للتبخر وذلك لكون الانصهار عبارة عن تحويل جسيمات المادة من درجة معينة من الانتظام والتماسك إلى درجة أخرى أقل منها ولكن لا تختلف عنها بنفس القدر الذي تختلف فيه درجة انتظام وتماسك البخار عن درجة انتظام وتماسك السائل الذي تحول إلى بخار.

٥-٣-٣: المواد الصلبة البلورية وغير البلورية
Crystalline and Non - Crystalline (Amorphous) Solids

تقسم المواد الصلبة إلى قسمين رئيسين هما:

١ - المواد الصلبة البلورية ـ مثل الثلج وملح الطعام.

٢ - المواد الصلبة غير البلورية ـ مثل الزجاج والمطاط.

تمتاز المواد الصلبة البلورية بأن جسيماتها تترتب بشكل يوصف بدرجة عالية من الانتظام والتماسك بينما ترتيب جسيمات المواد الصلبة غير البلورية يوصف بالأقل انتظاماً وتماسكاً، بسبب الترتيب غير المنتظم لجسيمات المواد غير البلورية تنوعت قوة (Strength) قوى الجذب والتماسك من موقع إلى آخر داخل تركيب المادة غير البلورية، لذلك انصهار مثل هذه المواد يتم بشكل تدريجي أي انصهار تمام الماد ة غير البلورية يتطلب مدى معين من درجات الحرارة وليس إلى درجة حرارية محددة كما هو حالة انصهار المواد البلورية ذوات الانتظام العالي.

في حالة تكسر أو تشقق المواد الصلبة البلورية فإن نواتج التكسر غالباً ما تكون ذات شكل منتظم و حافات ناعمة، التركيب الداخلي لنواتج عملية التكسر يشابه أو ذات علاقة (The Same or Related)بالتركيب الداخلي للمادة قبل التكسر.

يمكن أن نفسر ذلك على النحو التالي:

أحد أوجه الانتظام العالي للتركيب البلوري هو تكونها من مستويات أو وحدات تركيبية متشابهة وذات علاقة فيما بينها تمتاز قوة قوى الجذب بين هذه الوحدات بأنها الأضعف، لذلك يحصل التكسر على طول الحد الفاصل بين هذه الوحدات أو المستويات مما يؤدي إلى تكون أجزاء صغيرة ذات تركيب داخلي مطابق أو ذات علاقة بالتركيب ما قبل التكسر.

أما المواد غير البلورية ـ مثل الزجاج ـ تتكسر بشكل تنتج أجزاءً أو شظايا غير منتظمة ذات حافات خشنة.

٥-٤: مخطط توازن الأطوار Phase Equilibrium Diagram

من خلال دراستنا السابقة لبعض خواص أطوار (الحالات الفيزيائية) المادة تبين لنا وجود حالات من الاتزان الحركي بين أزواج من أطوار المادة المختلفة وذلك عند درجات حرارة وضغوط محددة.
يمكن تلخيص حالات الاتزان الحركي هذه بين الأزواج الآتية من أطوار المادة.

- الصلب ــ السائل
- السائل ــ الغاز
- الغاز ــ الصلب

المخطط أو الرسم البياني للعلاقة بين درجات الحرارة (المحور الأفقي) و الضغوط (المحور العمودي) والذي يعين درجات الحرارة، الضغوط لحالات الاتزان أعلاه وغيرها وكذلك درجات الحرارة والضغوط التي عندها توجد المادة بطور مستقر واحد يسمى بمخطط توازن الأطوار.
الشكل أدناه يمثل جزء من مخططي توازن الأطوار لمادتي الماء (أ) وثاني أو كسيد الكربون (ب) وفيه الخطوط AB، AC ، DA تتشكل من درجات الحرارة والضغوط التي عندها أزواج الأطوار الصلب ـ السائل ، السائل ـ الغاز والغاز ـ الصلب في حالة اتزان حركي وعلى التوالي
الخطوط الثلاث AB، AC ،DA وحسب ترتيبها تسمى بخط الانصهار ، منحنى الضغط البخاري ومنحنى التسامي .

تشكل المساحة التي تقع إلى يسار منحنى الانصهار، بين منحنى الضغط البخاري ومنحنى الانصهار وإلى اليمين من منحنى الضغط البخاري ومنحنى التسامي، درجات الحرارة والضغوط التي توجد عندها المادة بطور مستقر واحد وهي الطور الصلب، الطور السائل والطور الغازي على التوالي.
النقطة التي تلتقي عندها الخطوط الثلاثة AB ، AC، DA تسمى بالنقطة الثلاثية (Triple Point) في حالة الماء توجد هذه النقطة عند درجة الحرارة 0.01م° وضغط 4.6 تور (Torr) بينما في حالة ثاني أكسيد الكربون توجد عند درجة حرارة 57- م° وضغط 5.2 جو ، لذا يكمن القول أن الدرجة الثلاثية تتنوع بتنوع المواد وذلك بسبب الاختلاف في قوة قوى الجذب والتماسك بين جسيمات المواد المختلفة.

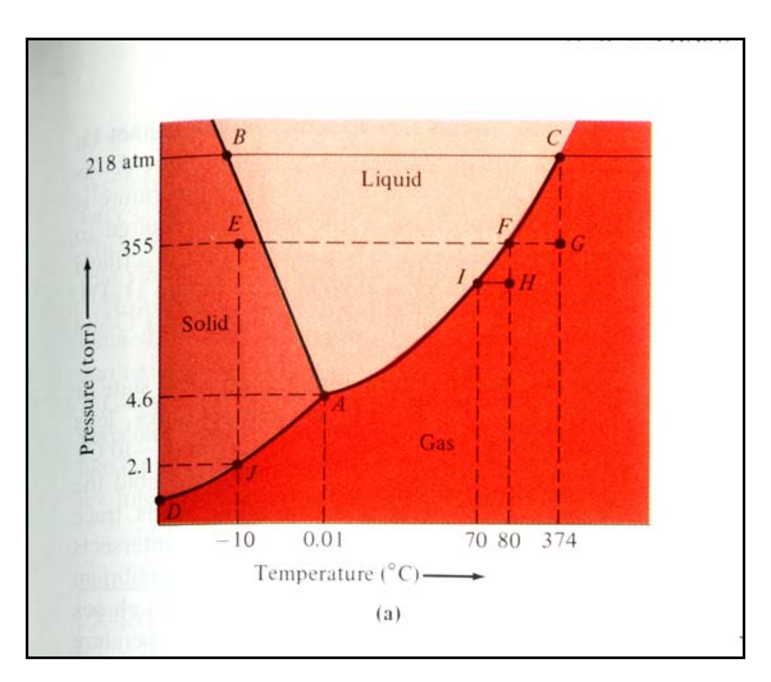
عند ضغط أوطأ من ضغط النقطة الثلاثية ـ يكون الطور السائل غير مستقر، لذلك فإن المادة تتحول مباشرةً أما من الطور الغازي (التسامي) أو من الطور الغازي إلى الطور الصلب أي بلورات من الغاز.

يمتاز الطور الصلب لمعظم المواد بكثافة أعلى من كثافة الطور السائل لنفس المادة لذا عند رسم مخطط اتزان الأطوار نحصل خط اتزان الطور الصلب الطور السائل ذي ميل موجب (Positive Slope) اتجاه الخط من الزاوية السفلي اليسرى إلى الزاوية العليا اليمنى للمخطط. لاحظ اتزان أطوار ثاني أكسيد الكربون _ خط الاتزان ذو الميل الموجب يعني ازدياد درجة انصهار الطور الصلب لمادة مثل ثاني أوكسيد الكربون بازدياد الضغط المسلط عليه.

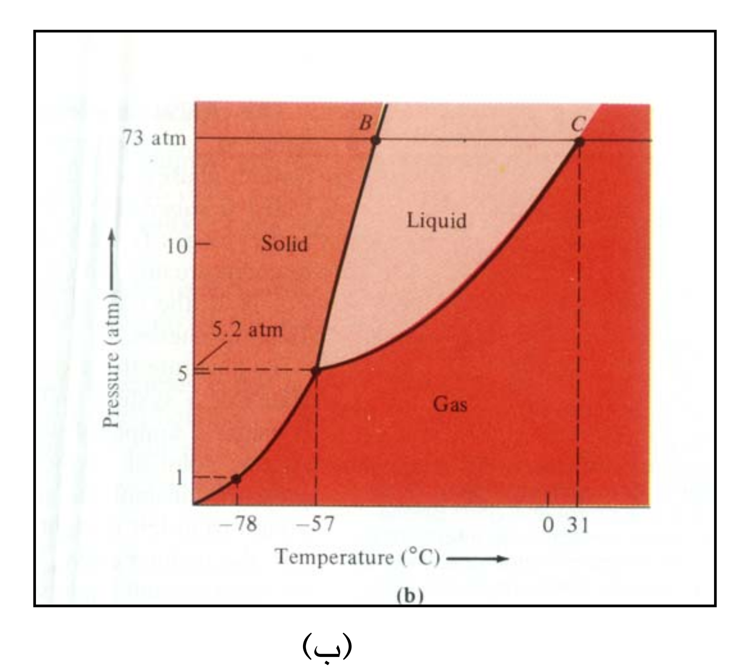
على العكس مما جاء أعلاه فإن للماء وعدد قليل جداً من المواد خط انصهاراً ذا ميل سالب (Negative Slope)(اتجاه خط الانصهار من الزاوية السفلي اليمني إلى الزاوية العليا اليسري للمخطط. لاحظ مخطط اتزان أطور الماء)، الميل السالب للخط يعني زيادة الضغط بشكل كاف على الطور الصلب للماء (الثلج) يتسبب في انصهار الماء، السبب في ذلك أن كثافة الثلج أقل من كثافة الماء السائل عند درجات الحرارة والضغط القريبة من تلك المسؤولة عند حالة الاتزان بين الطور السائل والطور الصلب.

طفو الثلج على سطح سائل الماء هو خير دليل على كون كثافة الطور الصلب.

(الثلج) أقل من كثافة الطور السائل للماء، السبب في ذلك يعود إلى وجود عدد قليل من جزيئات الماء في وحدة حجم معلوم من الثلج مقارنة بعدد جزيئات الماء بنفس وحدة الحجم في حالة الماء السائل.



(أ)



(ب)

شكل توزان الأطوار (مصدر رقم ١)

(ا) مخطط توزان أطوار الماء.

(ب)مخطط توزان أطوار غاز ثاني أكسيد الكربون.

الأسئلة:

١) ما المقصود بما يلي:

توازن الحالة، ضغط بخار السائل، درجة الحرارة الحرجة، الضغط الحرج؟

٢) اذكر خمسة فروق بين خواص الحالة السائلة وخواص الحالة الصلبة

٣) الى ماذا تعزو كلاً مما يلي:

- صعوبة انضغاط السوائل مقارنة بانضغاط المواد الغازية.
- انزلاق جسيمات السوائل على بعضها.
- الانتشار الطبيعي البطيء للسوائل مقارنة بالنتشار السريع للغازات.

٤) مالعلاقة بين إنثالبي التجمد وإنثالبي الانصهار؟

٥) تقسم المواد الصلبة الى قسمين ما هما؟ واذكر مثالاً لكل منها؟

٦) ارسم مخططاً يوضح التوازن بين جميع الأزواج المختلفة لأطوار المادة وكذلك الدرجة الثلاثية؟



الكيمياء العامة

المحاليل

المحاليل

٦

الجدارة:

الاستخدام العلمي لبعض المفاهيم المتعلقة بالمحاليل الكيميائية المتنوعة وخواصها وطرق التعبير عن تراكيزها.

الأهداف:

تمكين الطالب من

- التمييز بين المحاليل المختلفة.
- تعلم طرق التعبير عن تراكيز المحاليل.
- حساب عدد جرامات اللازمة لتحضير محلول ذو تركيز معين لمادة مذابة.
- معرفة العوامل التي تتحكم بذوبان مادة في مادة أخرى بشكل تلقائي أو غير تلقائي.
- حساب الوزن الجزيئي لمادة مذابة من خلال بعض التغيرات التي تطرأ على خواص المذيب بعد إذابة المادة فيه.
- تطوير مداركه الذهنية أو العقلية لفهم بعض العمليات الهندسية والصناعية المرتبطة بموضوع المحاليل وخواصها.

الوقت المتوقع للدراسة:

ثماني ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

٦-١: تمهيد:

تنتشر المحاليل بشكل واسع في الطبيعة ، وتعتبر ذات أهمية كبيرة من مجالات البحث العلمي ، العمليات الحياتية (Life processes) والعمليات الصناعية (Industrial processes) ، سوائل أجسام الكائنات الحية عبارة عن محلول مائي (Aqueous solution) لعدد من الأملاح وبعض الغازات - مثل الأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون .

لذا يمكن تعريف المحلول على أنه خليط متجانس (Homogeneous Mixture) من مادتين نقيتين أو أكثر ، على أن تكون جميع مكونات المحلول بنفس الطور، وتقسم مكونات المحلول إلى مواد مذابة ومذيبة ، على الرغم من أنه لا توجد قواعد محددة نفرق على أساسها بين المادة المذابة والمادة المذيبة ألا أنه - وبشكل عام - يمكن القول أن المواد الموجودة بكمية أكبر في المحلول تمثل المادة المذيبة والمادة أو المواد التي توجد بكمية أقل تمثل المادة أو المواد المذابة ،تختلف أنواع المحاليل باختلاف طور كل من المذاب (Solute) والمذيب (Solvent).

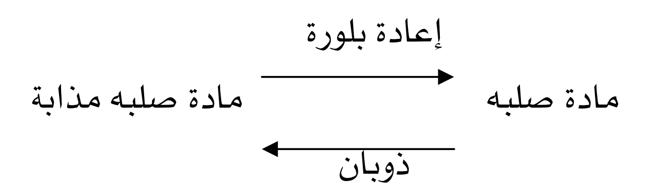
كلمة متجانس المذكور في تعريف المحلول أعلاه تعني الانتظام في التركيب أو عدم القدرة على تميز مكونات المحلول بالعين المجردة أو تحت الميكروسكوب ومن الناحية التركيبية فإن كلمة متجانس تعني أن أنصاف أقطار جسيمات (ذرات / أيونات / جزيئات)مكونات المحلول لا تزيد عن خمسين أنكستروم A٥٠ وأن تكون موزعة بشكل عشوائي ،يسمى المحلول الذي تنطبق عليه هذه الصفات بالمحلول الحقيقي (True Solution)، أما في المحاليل غير المتجانسة (Heterogeneous Solutions) فتوجد جسيماتها على شكل تجمعات (Aggregates) كبيرة نسبياً وقطرها يكون عادة أكبر من ٢٠٠ mu، ومثل هذا النوع من الجسيمات يمكن رؤيتة ومن السهل فصل مكوناته بالطرق الميكانيكية المناسبة ، ويسمى هذا النوع من المحاليل بالخليط الخشن ، مثل خليط السكر والملح .

توجد أنواع أخرى من المخاليط التي تظهر متجانسة للعين المجردة ولكنها ليست كذلك لو نظرنا إليها بمجهر دقيق، يسمى هذا النوع بالمحلول الغروي (Colloidal Solution) - مثال ذلك اللبن.

يعتبر الماء من أكثر المواد المستخدمة كمذيب ، يسمى المحلول الناتج عن استخدام الماء بالمحلول المائي . أما في حالة استخدام مادة عضوية - مثل الكحولات أو البنزين - كمذيب ، يسمى المحلول الناتج بالمحلول العضوي (Organic Solution) .

٦-١-١: المحاليل المشبعة وغير المشبعة وفوق المشبعة
Saturated, unsaturated and Supersaturated Solutions

عند وضع مادة صلبة في مذيب مناسب يزداد عدد جسيمات المادة الصلبة المذابة (Dissolve) مع مرور الزمن ، في نفس الوقت تتناقص سرعة إذابة المادة الصلبة في المذيب وذلك لتضاؤل المساحة السطحية للمادة الصلبة المذابة ، ازدياد عدد جسيمات المادة المذابة في المذيب يزيد احتمالية تصادم الجسيمات المذابة مع تلك التي لم تذوب بعد، التصادم (Collision) المتكرر بين الجسيمات المذابة والجسيمات غير المذابة للمادة الصلبة يتسبب في أن بعض جسيمات المادة المذابة يعاد بلورتها (Recrystalisation) أو خروجها من المحلول المتجانس، يرافق هذه العملية عملية أخرى هي أن بعض جسيمات المادة غير المذابة الصلبة قبل التصادم تذوب في المذيب، سرعة هاتين العمليتين المتعاكستين (Opposing Processes)أي عملية إعادة البلورة وعملية الإذابة ـ تصل إلى حالة اتزان حركي ـ أي سرعة إعادة البلورة تساوي سرعة الذوبان، عند هذه الحالة من ا لاتزان يسمى المحلول بالمحلول المشبع.



أما المحلول غير المشبع فهو المحلول الذي لم يصل بعد إلى حالة الاتز ان الحركي أعلاه ، كمية المادة المذابة في هذا المحلول هي أقل من تلك التي في حالة المحلول المشبع لذلك عند وضع كمية جديدة من المادة الصلبة فإن قسماً منها أو جيمعها سوف يذوب ، تستمر الإذابة حتى وصول المحلول إلى حالة الإشباع.

على العكس من المحلول غير المشبع فإن المحلول فوق المشبع يحتوى على كمية من المادة الصلبة المذابة أكثر مما يتطلبه وضع التوازان الحركي .

من الممكن تحضير محلول فوق المشبع وذلك بإذابة المادة المطلوبة في المذيب المناسب عند درجة حرارية عالية نسبياً ، تزداد ذوبانية المواد عند درجات الحرارة العالية ومن ثم يُسمح للمحلول أن يبرد بشكل تدريجي ببطء وبدون تحريك (Without Agitation)إلى درجة حرارية عندها تكون ذوبانية المادة المذابة قليلة ، الكمية الذائبة من المادة الصلبة والزائدة عن الكمية اللازمة للحصول على حالة الإتزان الحركي سوف تبقى في المحلول ، أي لن تترسب عند تلك الدرجة الحرارية، وهذا المحلول فوق المشبع سيبقى كذلك إلى ما لانهاية بشرط عدم احتواء المحلول على النواة تساعد على عملية إعادة بلورة المادة المذابة ، لكن عند سقوط دقائق غبار في المحلول أو وضع قطعة صغيرة جداً من مادة بلورية فإن

عملية إعادة البلورة سوف تبدأ في الحال وتستمر حتى تترسب كل الكمية الزائدة من المادة الصلبة المذابة حتى يصل المحلول في النهاية إلى حالة الإشباع .

٦-٢ : التركيز وطرق التعبير عن التركيز
Concentration and Methods of Expressing Concentration

تتنوع كميات أو مقادير المواد المذابة في المذيبات المختلفة وكذلك في نفس المذيب عند درجات حرارة وضغط مختلفة .

التعبير عن هذه الكميات أو المقادير من المواد المذابة في كمية أو حجم معين من المذيب أو المحلول ككل يسمى بالتركيز .

بما أن طرق قياس مقادير المواد متعدده كقياسها مثلاً بدلالة كتلتها أو عدد مولاتها أو حجمها ، فإن طرق التعبير عن التركيز ستكون بالتالي متعددة هي الأخرى ، إلا أنها جميعها تتفق في كونها تعبر عن كمية أحد مكونات المحلول الموجودة إما في كمية محدودة من بقية مكونات المحلول أو في كمية محددة من كل مكونات المحلول .

فيما يلي عرض لأهم الطرق المستخدمة للتعبير عن التركيز :

١ - **النسبة المئوية الوزنية** **Weight Percentage** .

هي عبارة عن كتلة المادة المذابة مقاسه بالجرامات الموجودة في مائة جرام من المحلول، فإذا كانت كتلة المذيب هي M_1 وكتلة المذاب هي M_2 فإن كتلة المحلول M_{sol} ستكون .

$$M_2 + M_1 = M_{sol}$$

وسيكون تركيز المذاب حسب هذه الطريقة

$$\text{المذاب}\ \% = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} \times ١٠٠$$

أو

$$\text{Solute}\% = \frac{M_1}{M_{sol}} \times 100$$

مثال :

حضر محلول بإذابة 1.25 جم من الإيثانول C_2H_5OH في 11.6جم من الماء H_2O . احسب :

أ ـ النسبة المئوية الوزنية للإيثانول

ب ـ النسبة المئوية الوزنية للماء .

الحل :

لإيجاد النسبة المئوية للإيثانول وللماء نطبق العلاقة التالية :

$$\text{النسبة المئوية للمذاب(أو المذيب)} = \frac{\text{كتلة المذاب أو المذيب}}{\text{الكتلة الكلية للمحلول}} \times 100$$

أ ـ النسبة المئوية للإيثانول

أو

$$\%C_2H_5OH = \frac{1.25}{11.6+1.25} \times 100$$

$$= 9.73\%$$

ب ـ

$$\%H_2O = \frac{11.6}{11.6+1.25} \times 100$$

$$= 95.27\ \%$$

مثال :

كم جرام من الماء وكم جرام من ملح يجب أن يستعمل لتحضير 80 جرام من محلول 5%

الحل :

في 5٪ كتلة الملح تساوي 0.05 من كتلة المحلول

كتلة الملح = 80 × 0.05

= 4 جم

كتلة المحلول = كتلة الملح + كتلة الماء

80 = 4 + كتلة الماء

إذن كتلة الماء = 80 - 4

= 76 جم

مثال :

كم كتلة كلوريد الصوديوم الموجودة في (5) جم من محلول تركيز ملح الطعام (NaCl)فيه تساوي 28.5 %؟

الحل :

يعني التركيز المذكور أن كل مئة جرام من المحلول تحتوي على 28.5 جم كلوريد الصوديوم فإن (5) غم من المحلول تحتوي على M_2 غم من كلوريد الصوديوم حيث

$$\% \, NaCl = \frac{M_2}{M_{sol}} \times 100$$

$$28.5 = \frac{M_2}{151} \times 100$$

$$M_2 = \frac{28.5}{100} \times ١٥١$$

= 43جم

٢ - **الكسر المولي Mole Fraction**

هو عبارة عن النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول إلى حاصل جمع عدد مولات كل مكوناته .

فلو كان المحلول يتكون مثلاً من ثلاث مكونات $X_1 - X_2 - X_3$ وعدد مولاتها $n_1 - n_2 - n_3$ على التوالي فإن الكسر المولي للمادة أو المكون X_1 في المحلول تحسب كما يلي :

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3}$$

أو

$$X_1 = \frac{n_1}{n_t}$$

حيث $n_t = n_1+n_2+n_3$

حاصل جمع الكسور المولية لمكونات محلول يجب أن تساوي واحداً.

$$X_3+X_2+X_1 = \frac{n_1}{n_t} + \frac{n_2}{n_t} + \frac{n_3}{n_t}$$

$$X_1+X_2+X_3 = 1$$

مثال :

ما هي الكسور المولية للميثانول CH_3OH والماء H_2O في محلول حضر بإذابة 1.2 جم من الميثانول في 16.8جم من الماء ؟

الحل :

نوجد أولاً عدد مولات كل من الميثانول والماء وذلك بتطبيق العلاقة التالية :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الوزن الجزيء للمادة}}$$

بما أن الوزن الجزيئي للميثانول = 32جم / مول وللماء = 18جم / مول لذا فإن عدد مولات الميثانول .

$$= \frac{1.2\text{جم}}{32\text{جم / مول}}$$

$$= 0.0375 \text{ مول}$$

$$\text{وعدد مولات الماء} = \frac{16.8\text{جم}}{18\text{جم / مول}}$$

$$= 0.933 \text{ مول}$$

ولإيجاد الكسر المولي للميثانول نطبق العلاقة التالية:

$$\text{الكسر } (X_{meoH}) \text{ المولي للميثانول} = \frac{\text{عدد مولات الميثانول}(n_{meoH})}{\text{عدد مولات الميثانول}(n_{meoH})\text{+عدد مولات الماء}(nH_2o)}$$

حيث يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه باستخدام الرموز فقط

$$X_{meoH} = \frac{n_{meoH}}{n_{meoH}+nH_2O}$$

$$= \frac{0.0375}{0.933+0.0375}$$

$$= 0.039$$

وبنفس الطريقة توجد الكسر المولي للماء

$$X_{H_2O} = \frac{0.933}{0.0375+0.933}$$

$$= 0.961$$

كما يمكن إيجاد الكسر المولي مباشرة وذلك بتطبيق العلاقة التالية :

$$X_{H_2O}+X_{meoH} = 1$$

إذن

$$X_{H_2O} = 1- X_{meoH}$$

$$= 1- 0.039$$

$$= 0.961$$

مثال :

يبلغ تركيز حمض الكبرتيك 96٪ وزناً . ما هي الكسور المولية لحمض الكبرتيك والماء H_2O.

الحل :

بما أنه معلوم لدينا النسبة المئوية الوزنية فنقول بأن كل 100 جم من محلول حمض الكبرتيك يحتوي على 96 جم من حمض الكبرتيك و 4 جم من الماء .

فلحساب الكسر المولي لكل من حمض الكبريتك والماء ، يجب إيجاد عدد مولات كل منها في المحلول وذلك من العلاقة التالية :

$$N = \frac{m}{M}$$

عدد مولات حمض الكبرتيك

$$n_{H_2SO_4} = \frac{96}{98}$$

$$= 0.98$$

عدد مولات الماء

$$\frac{4}{18} = nH_2SO_4$$

$$0.22 =$$

وبتطبيق العلاقة التالية نحصل على الكسر المولي للحمض :

$$\frac{nH_2O_4}{nH_2SO_4+nH_2O} = XH_2SO_4$$

$$\frac{0.98}{0.98+0.22} = nH_2SO_4$$

$$0.815 =$$

وبتعويض الكسر المولي للحمض في العلاقة التالية نحصل على الكسر المولي للماء

$$XH_2S0_4 + XH_2O = ١$$

إذن

$$XH_2SO_4 - XH_2O = 1$$

$$= ١–٠,٨١٥$$

$$= ٠,١٨٥$$

٣ - المولالية Molality

ويرمز لها بالحرف m وهي عبارة عن عدد المولات المذابة في واحد كيلو جرام من المادة المذيبة .فإذا رمز لعدد مولات المذاب بالرمز n وإلى كتلته المذيب بالكيلو جرام بالرمز W فإن المولالية تكون

$$m = \frac{n}{W}$$

عندما نقول أن تركيز محلول يساوي 2 مولالي أو 2m فإن هذا يعني أن مولين من المادة المذابة في 1 كجم من المذيب

مثال : احسب مولالية محلول حضر بإذابة 1جم من الفينول C_6H_5OH في 50 جم من الماء.

أولاً : نجد مولات الفينول وذلك بتطبيق العلاقة

$$n_{C_6H_5OH} = \frac{m}{M}$$

$$= \frac{\text{1جم}}{\text{94جم / مول}}$$

= 0.011 مول

ثانياً : تحول كمية الماء من الجرامات إلى واحد كيلو جرام و ذ لك بقسمتها على 1000 حيث نحصل 0.005 كجم ماء.

ثالثاً : نعوض في العلاقة التالية :

$$m = \frac{n}{W}$$

$$= \frac{0.011}{0.005}$$

= 0.22 مول/ كجم

مثال :

كم جرام من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يلزم لتحضير 400 جرام من محلول تركيزه 0.12 مولالي (0.12 m KOH) .

الحل :

$$m = \frac{n}{W}$$

$$٠,١٢ = \frac{N}{٤٠٠\ \text{جم} \times \frac{١\text{كجم}}{١٠٠٠\text{جم}}}$$

$$n = 0.4 \times 0.12$$

= 0.048 مول

عدد المولات = $\frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}}$

الوزن الجزيء لـ KOH = 39 +16+1

بتعويض عدد المولات والوزن الجزيئي لـ KOH في العلاقة أعلاه نحصل

0.048 = $\frac{\text{الوزن}}{56}$

الوزن (عدد الجرامات) = 56× 0.048

= 2.688 غم KOH يجب إذابتها في 400 غم من الماء للحصول على محلول KOH مائي تركيزه 0.12 مولالي .

٤ - المولارية Molarity

ويرمز لها بالحرف M ، وهي عبارة عن عدد المولات المادة المذابة في لتر واحد (١٠٠٠مل) أو (١٠٠٠ سم^3) من المحلول، فلو رمزنا لعدد مولات المادة المذابة بالرمز n ولحجم المحلول باللترات بالرمز V فإن المولارية تكون:

$$M = \frac{n}{V}$$

فعندما نقول أن تركيز محلول هو ٢ مولاري أو 2M فإن هذا يعني أن مولين من المادة المذابة في واحد لتر من المحلول .

مثال :

احسب مولارية محلول حضر بإذابة ١ جم من الفينول C_6H_5OH في كمية من الماء لتحضير ٥٠ مل من المحلول .

الحل :

مولارية (M) = عدد مولات المذاب (n) / حجم المحلول (V) مقاساً باللتر

= ٩٦/١ / ١٠٠٠/٥٠

= ٠,٢١ مول / لتر أو M

مثال :

ما هو وزن بروميد الكالسيوم $CaBr_2$ اللازم لتحضير ١٥٠ مل من المحلول بتركيز ٣,٥ M أو مولاري.

الحل :

أولاً : نحسب عدد مولات $CaBr_2$

$$M = \frac{n}{V}$$

(عدد المولات) $n = V \times M$

=٣,٥ مول/لتر × ١٥٠مل × لتر/١٠٠٠مل

=٠,٥٢٥ مول

ثانياً : نحسب عدد الغرامات وذلك من العلاقة التالية :

$$\text{عدد المولات } (n) = \frac{\text{الوزن } m}{\text{الوزن الجزيء } (M.W)}$$

$$\text{٠,٥٢٥مول} = \frac{m}{\text{٢٠٠ جم / مول}}$$

m = (عدد جرامات $CaBr_2$) = ٠,٥٢٥ × ٢٠٠

= ١٠٥ جم من $CaBr_2$ يجب إذابتها في ١٥٠ مل ماء للحصول على٣,٥ مولاري محلول .

مثال :

ما هي مولارية محول من كلوريد الصوديوم إذا كان يحتوي على ١٢ جم من NaCl في ٧٥٠ مل من الماء .

الحل :

أولاً : حساب عدد مولات NaCl في ٧٥٠ مل من المحلول .

$$n\text{(عدد المولات)} = \frac{\text{الوزن } (m)}{\text{الوزن الجزيئي لـ } NaCl(M.W)}$$

$$= \frac{\text{١٢}}{\text{٥٨,٥}}$$

$$n_{NaCl} = \text{٠,٢٠٥ مول}$$

ومن تعريف المولارية

$$\frac{n}{V} = M$$

٠,٢٠٥	=	٠,٢٠٥	=	M
٠,٧٥٠		٧٥٠		
	١٠٠٠			

= ٠,٢٧ مول لتر أو ٠,٢٧ مولاري .

٦-٣ : تلقائية الإذابة Spontaneity of the Dissolution

ذوبان مادة في مذيب معين هي محصلة إما لانتشار جسيمات المذاب (Soulte) بين جسيمات المذيب (Solvent) . على سبيل المثال ، ذوبان ملح الطعام في الماء . أو تفاعل كيميائي بين جسيمات المذاب وجسيمات المذيب . على سبيل المثال- ذوبان قطعة من معدن الصوديوم في الماء .

ذوبان ملح الطعام في الماء لا يرافقها تغيرات دائمة (تفاعلات كيميائية) ولذلك يمكن استرجاع الملح من الماء بعد تبخر الماء، على العكس من ذلك ذوبان قطعة معدن الصوديوم في الماء يرافقها تفاعل كيميائي غير قابل للانعكاس، لذلك لا يمكن استرجاع قطعة معدن الصوديوم بعد تبخر الماء، لا حظ نواتج المعادلات التالية:

$$NaCL_{(s)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow Na\,Cl_{(aq)} + H_2O_{(L)}$$

$$Na_{(s)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow NaOH_{(aq)} + H_{2\,(g)}$$

دراستنا سوف تقتصر على نوع الإذابة التي لا يرافقها تفاعل كيميائي بين جسيمات المذاب وجسيمات المذيب.

تعتمد عملية الإذابة على العوامل التالية:

١ -التغيرات الطاقية، تفاعل باعث للحرارة (Exothermic) أو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic) .

٢ - التغيرات في العشوائية أو اللانتظام (ينتروبي Entropy) .

ازدياد أو تضائل الحركة العشوائية لمكونات النظام (أو المحلول) مقارنة مع الحركة العشوائية لجسيمات المذاب .

بشكل عام تحصل الإذابة بسهولة إذا كانت عملية الإذابة باعث للحرارة ودرجة الانتظام أو العشوائية (Randomness) للنظام أعلى من درجة اللانتظام أو العشوائية للمذاب والمذيب .

يمكننا تفسير تأثير التفاعل الباعث للحرارة وكذلك ازدياد العشوائية على إذابة مادة في مذيب معين على النحو التالي:

تسمى التغيرات الطاقية التي ترافق الإذابة بحرارة الإذابة (Heat of Solution) ويرمز لها بـ (ΔHالإذابة) أو($\Delta H_{Solution}$).

في السائل النقي توجد قوي جذب أو تداخل (intermolecular Forces) بين جسيمات السائل المتشابهة ، لكن عند ما يتم مزج السائل المذيب مع المادة المذابة فإن جسيمات المذاب والمذيب سوف تقع تحت تأثير قوى جذب من جسيمات غير متشابهة وأخرى متشابهة. القوى النسبية لقوى التجاذب هي التي تحدد مدى ذوبانية (Extent of Solubility) مادة في مذيب معين ، يمكن تلخيص هذه القوى بما يلي :

١ - قوى الجذب بين جسيمات المذاب (Solute – Solute Interaction)

٢ - قوى الجذب بين جسيمات المذيب (Solvent – Solvent Interaction)

٣ -قوى الجذب بين جسيمات المذيب وجسيمات المذاب – (Solute Interaction Solvent)

تحصل عملية الإذابة إذا كانت القوى ١ أو ٢ أعلاه ضعيفة وبنفس الوقت القوى ٣ كبيرة ، وتعتبر هذه هي الظروف المحببة أو المناسبة لعملية الإذابة التلقائية .

من أجل حدوث الإذابة التلقائية يجب التغلب (Overcome) على قوى الجذب البينية (قوى فإن در فالز) الموجود بين الجسيمات المذاب وكذلك بين جسيمات المذيب، تتطلب هذه العملية تزويد النظام (المحلول) بالطاقة الحرارية الكافية، تداخل جسيمات المذاب مع جسيمات المذيب يؤدي دائماً إلى تحرير طاقة.

إذا كانت كمية الطاقة المتحررة تفوق كمية الطاقة اللازمة للتغلب على القوى في ١ أو ٢ أعلاه فإن الإذابة سوف تحصل بشكل تلقائي مع انبعاث أو طرد حرارة من النظام . حيث يقال أن الإذابة أو التفاعل باعث أو طارد للحرارة (Exothermic)وهذه هي الحالة المفضلة لحصول الإذابة التلقائية .

أما في حالة كون الإذابة عملية ماصة للحرارة (Endothermic) أي حصولها يتطلب تزويد النظام بطاقة – حالة غير منفصلة للإذابة التلقائية- بسبب الطاقة المتحررة من التداخل رقم ٣ أعلاه أقل من كمية الطاقة اللازمة للتغلب على القوى في ١ و٢ أعلاه . فإن احتمال حصول الإذابة بشكل تلقائي يبقى قائماً أو ممكناً بشرط أن تأثير التغيرات في عشوائية النظام والتي ترافق الإذابة تفوق (Outweight) تأثيرات التغيرات الطاقية . وهذا يكون ممكناً عندما يكون الفرق بين الطاقة المتحررة والطاقة اللازمة لتفكك جسيمات المذاب وكذلك جسيمات المذيب قليل جدا.

ازدياد عشوائية النظام عند ذوبان مادة صلب في مذيب سائل يعزى إلى ما يلي :

انتقال جسيمات المذاب من الطور الصلب الى الطور السائل (عندما تكون في المحلول) يعني الانتقال من درجة عالية من الانتظام ومحدودية الحركة إلى درجة عالية من اللانتظام وحرية الحركة . وهذا يؤدي إلى زيادة عشوائية جسيمات المذاب .

إضافة إلى ذلك انتشار جسيمات المذاب بين جسيمات المذيب يؤدي إلى تضائل أو تلاشي حالة الانتظام الواطئة أصلاً والذي يمتلكها السائل أو المذيب في حالته النقية . تلاشي حالة الانتظام أو زيادة عشوائية المذيب تعزى إلى زيادة عدد التجمعات الناتجة من تجاذب جسيمات السائل مع بعضها وكذلك التجمعات الناتجة من تجاذب جسيمات السائل مع جسيمات المذاب. تقريباً جميع أنواع الإذابات التلقائية . ماصة أو طاردة للحرارة- يرافقها زيادة في عشوائية النظام ، لذا تعتبر الزيادة في العشوائية من الأمور المشجعة أو المحببة للإذابة التلقائية خصوصاً إذا كانت التغيرات الطاقية من النوع المشجع . طاردة للحرارة . على الإذابة التلقائية أيضاً .

يمكن التعرف على أهمية تأثير العشوائية على دفع النظام باتجاه الإذابة أو المزج التلقائي من خلال دراسة محاليل الطور الغازي ، حيث إن جسيمات الطور الغازي للمادة تمتاز بتباعدها عن بعضها وبشكل كبير وهذا يعني أن قوى الجذب البينية بين جسيمات الغاز ضعيفة جداً ، وهذه القوى لا تتأثر كثيراً بعد مزج الغازات وعليه يمكن القول أن اتجاه التغيرات الطاقية . ماص أو طارد للحرارة . لن يلعب دوراً مهماً في علمية المزج التلقائي للغازات .

بينما نلاحظ ازدياد عشوائية النظام الغازي بشكل كبير عما كانت عليه الغازات قبل المزج ، لذا يمكن أن نخلص إلى القول أن الزيادة في العشوائية في الانظمة الغازية أكثر أهميةً من التغيرات الطاقية في هذا النوع من المحاليل .

٦-٤ : أطوار المحاليل Phases of solutions

على الرغم من وجود أعداد كبيرة من المحاليل التي تحتوي علي مكونات كثيرة ، إلا أن الحديث سيكون مقصوراً على المحاليل ذوات المكونين فقط . حيث إن المادة توجد على هيئة ثلاثة أطوار وهي الغازية والسائلة والصلبة فإن بالإمكان وجود ثلاثة أطور من المحاليل ، ويوجد لكل طور ثلاثة أنواع من المحاليل ويمكن إيجاز ذلك في الجدول التالي :

طور المحلول	نوع المحلول	أمثلة
غاز	غاز في غاز	الأوكسجين في الهواء
	سائل في غاز	بخار الماء في الهواء
	صلب في غاز	بخار الكينون في الهواء
	غاز في سائل	ثاني أوكسيد الكاربون في الماء
سائل	سائل في سائل	الأسيتون في الماء
	صلب في سائل	ملح الطعام في الماء
	غاز في صلب	الهيدروجين في البلاديوم
	سائل في صلب	الزئبق في الفضة
صلب	صلب في صلب	السبائل . مثل الصفر (النحاس/ خارصين)

تجب ملاحظة أن التصنيف المذكور أعلاه يعتمد على الوضع الفيزيائي للمادة قبل الانحلال وليس بعده ، فمثلاً بخار الماء في الهواء يعتبر ذوبان سائل في غاز وذلك لأن الماء في وضعه الاعتيادي يعتبر سائلاً وليس بخاراً ، عموماً فالمحاليل السائلة تعتبر أكثر شيوعاً وأهمية من بقية أنواع المحاليل ولذا سوف تدرس ولكن بشكل مختصر .

٦-٤-١ : محاليل الغازات في السوائل Solutions of Gases Liquid

هناك أكثر من تعريف لذوبانية الغازات في السوائل لذلك يجب أن يكون هناك شيء من الحذر عند استعمال الجداول الحاوية على معلومات تتعلق بذوبانية الغازات في السوائل .

أكثر هذه التعريفات استخداماً هو تعريف معامل إمتصاص الغاز بواسطة السائل هو والذي حجم الغاز مقاساً بالسنتمترات المكعبة (سم ^{3} أو Cm^3) التي تكفي فقط التشبع ١ سم ^{3} من السائل . حجم الغاز في هذه الحالة مقاساً عند الظروف القياسية أي جوي واحد (١ atm) ودرجة حرارة ٢٧٣ كلفن (K)، ويعبر عن ذلك بمعامل الامتصاص (Absorption Coefficient) ويرمز له بالرمز α ويعبر عن العلاقة :

$$\frac{V_g}{P \times V_L} = \alpha$$

حيث أن $V_{(g)}$ حجم الغاز عند الشروط القياسية و V_L حجم السائل بالسم ^{3} و P الضغط الجزيء للغاز .

يمكن تلخيص العوامل التي تؤثر على ذوبانية الغازات بما يلي :

- طبيعة الغاز :

لوحظ أن الغازات المتكونة من جزيئات قطبية تتحل بصورة أفضل في المذيبات القطبية ، والغازات اللاقطبية تذوب بصورة أفضل في المذيبات اللاقطبية (لا حظ الجدول أدناه) . الغازات التي تتفاعل مع الماء لا تعتبر محاليلها محاليل حقيقية .

He	O_2	CO_2	H_2	HCl	NH_3	الغاز
0.009	0.05	1.7	4.6	500	1300	معامل الامتصاص

الجدول (6-1): ذوبانية بعض الغازات المختلفة في الماء عند الشروط القياسية .

- طبيعة السائل المذيب :

يختلف مقدار ذوبانية الغاز الواحد من مذيب إلى آخر (لاحظ الجدول 6-2) لقد وجد أن أفضل مذيب لغاز ما هو المذيب الذي تكون فيه الروابط الكيميائية متشابهة مع مثيلاتها في الغاز . مثلاً المذيبات القطبية تذوب بشكل جيد الغازات القطبية والمذيبات اللاقطبية تذوب بشكل جيد الغازات اللاقطبية .

المذيب	الماء	إيثانول	بنزين	أسيتون	ثنائي أثيل الإيثر
معامل الإمتصاص	٠,٠٢٨	٠,١٤٤	٠,١٦٣	٠,٢٠٨	٠,٤١٦

جدول (6-2): مقارنة ذوبانية الأوكسجين في بعض المذيبات المشهورة عند درجة ٢٥ْم .

- درجة الحرارة :

لارتفاع درجة الحرارة تأثير عكسي على ذوبانية الغازات في السوائل ، أي تتناقص ذوبانية الغازات في السوائل المناسبة مع ارتفاع درجة حرارة المحلول . على سبيل المثال ، سائل الماء يذيب كمية من الأوكسجين عند درجة الصفر المئوية تعادل ثلاثة أمثال الكمية التي يمكن إذابتها عند درجة حرارة ١٠٠م° ويذيب الماء كمية من غاز الأمونيا (النشادر) عند درجة الصفر المئوية تعادل سبعة أمثال الكمية التي يمكن إذابتها عند درجة حرارة ١٠٠ م°.

عملية ذوبان الغازات في السوائل للحصول على المحلول عادة تكون طارده للحرارة (ΔH = كمية سالبة) ، فقدان هذه الطاقة المتحررة من قبل المحلول يرافقها فقدان بعض من الغاز المذاب ، وهذه بدوره يعني وصول المحلول إلى حالة الإتزان الحركي التالي .

$$\text{غاز + سائل} \rightleftharpoons \text{محلول + حرارة (حرارة التكاثف الكامنة)}$$

وفقاً لمبادئ أو قواعد لي شاتلية الخاصة بالاتزان الحركي فإن ذوبانية الغاز في السائل سوف تصل إلى درجة لا يمكن تجاوزها ،لذا يلجأ دائماً للتبريد عند تحضير محاليل الغازات في السوائل ذوات التراكيز المختلفة ، حيث يعمل التبريد على خفض درجة المحلول وبالتالي عدم السماح للحرارة المنبعثة أن تدفع بالمحلول إلى حالة الإتزان الحركي التي عندها تكون كمية الغاز المذاب تساوي كمية الغاز المتبخر .

نغلي المحاليل عندما نريد ان نتخلص من الغازات المذابة فيها .

- الضغط:

تزداد ذوبانية غاز في سائل بازدياد ضغط الغاز وذلك وفقاً لقانون هنري (Henrys Law) الذي ينص على أن :

" ذوبانية غاز ما في سائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزيء للغاز الموجود في حالة توازن مع السائل عند درجة حرارة ثابتة بشرط ألا يتفاعل الغاز كيميائياً مع السائل " أي :

$$M_{(g)} = K\ P_{(g)}$$

حيث $M_{(g)}$: هي كتلة الغاز في المحلول و $P_{(g)}$: الضغط الجزيء للغاز و K : ثابت التناسب ويدعى ثابت هنري (Henrys Constant) ويتعلق بنوع الغاز ودرجة الحرارة .

لما كانت ذوبانية الغاز [تركيزه أو كتلته] تعتمد على الضغط الجزيء للغاز عند درجة حرارة معينة ، إذن يمكن حساب ذوبانية غاز عند ضغط معلوم إذا علمنا ذوبانية الغاز عند ضغط آخر بشرط ثبوت درجة الحرارة في كل الحالتين ، يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة .

$$M_{1(g)} = K\ P_{1(g)} \qquad (M_{2(g)} = K\ P_{2(g)}$$

عند نفس الدرجة نحصل على :

$$\frac{M_{1(g)}}{M_{2(g)}} = \frac{KP_{1(g)}}{KP_{2(g)}}$$

لما كانت K (ثابت هنري) متساوية في الحالتين ، يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه على الشكل التالي:

$$\frac{M_{1(g)}}{M_{2(g)}} = \frac{P_{1(g)}}{P_{2(g)}}$$

مثال :

تبلغ ذوبانية الأوكسجين في الماء 0.044 جرام عند درجة حرارة ٢٠° وضغط ٧٦ سم . زئبق . احسب تركيز غاز الأوكسجين O_2 مقدراً بـ مول/لتر عند نفس درجة الحرارة وضغط جزيء يساوي ١٦ سمْ زئبق :

الحل : الطريقة الأولى :

نطبق قانون هنري ونحسب الثابت منه في الظروف الأولى ومن ثم نستخدم قيمة الثابت مرة ثانية لحساب التركيز في الظروف الثانية نظراً لثبات درجة الحرارة في الحالتين أي:

$$C_{(g)} = KP_{(g)}$$

نعيد صياغة العلاقة التالية وبالشكل التالي :

$$K = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}}$$

وبالتعويض عن $P_{(g)}, C_{(g)}$ بالقيم العددية نحصل على :

$$K = \frac{0.044}{76}$$
$$= 5.79 \times 10^{-4} \text{ g/L. cm. Hg}$$

وبتطبيق قانون هنري مرة ثانية لحساب التركيز عند نفس درجة الحرارة والضغط الجزيء 16 سم زئبق ينتج :

$$C_{O_2} = 5.79 X 10^{-4} \text{ g/L. cm. Hg} \times 16 \text{ cm.Hg}$$
$$= 9.264 x 10^{-3} \text{ g/L}$$

ولإيجاد التركيز بوحدة المول/لتر (mol /L) نطبق العلاقة :

$$n_O = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}$$
$$m_{O_2} = n_{O_2} \times M_{O_2}$$
$$= 9.264 \text{ x } 10^{-3} \text{ g/L x } 32 \text{ g/mol}$$
$$= 2.89 x 10^{-4} \text{ mol / L}$$ (مول / لتر)

حيث M_{O_2} = تركيز O_2 بدلالة مول/لتر

الطريقة الثانية : بما أن درجة الحرارة ثابتة لذا فإن قيمة K ثابتة أيضاَ إذاً :

$$C_1 = KP_1$$
$$C_2 = KP_2$$
$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{KP_1}{KP_2} = \frac{P_1}{P_2}$$
$$C_2 = \frac{0.44 \text{ g/L x } 16 \text{ cm. Hg}}{76 \text{ cm . Hg}}$$

$$C_2 = 9.264 \text{ x } 10^{-3} \text{ g/L}$$ (جرام / لتر)

إذن لحساب التركيز بدلالة مول/لتر

$$C_2 = 9.264 \text{ x } 10^{-3} \text{ g/L x } 32 \text{ g/mol}$$

حيث أن 32 جرام / لتر = الوزن الجزيءي للأوكسجين

$$= 2.89 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

وكبقية قوانين الغازات فإن قانون هنري ينطبق بدقة على الغازات المثالية والمحاليل المخففة. أما الغازات التي تتفاعل مع المذيب أو تتجمع أو تتفكك عند ذوبانها في المذيب السائل فإنها تحيد عن هذا القانون . فمثلاً لا يمكن تطبيق القانون على غاز الأمونيا بسبب حدوث التفاعل الذي تظهره المعادلة التالية :

$$NH_{3g} + H_2O_L \longrightarrow NH^+_{4\,aq} + Cl^-_{aq}$$

أو على غاز كلوريد الهيدروجين بسبب تفككه أو تأينيه في المحاليل المائية حسب المعادلة:

$$HCl_g + H_2O_L \longrightarrow H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

في ملاحظة دقيقة إلى قانون هنري يمكن أن نستنتج أن ذوبانية غاز في سائل مناسب تعتمد فقط على الضغط الجزيء للغاز وليس لها - أي الذوبانية - علاقة بأي غازات أخرى موجودة في المذيب السائل ، هذا يعني عند ذوبان مزيج من غازات في مذيب سائل فإن كل غاز يسلك في ذوبانه كما لو كان بمفرده وفي هذه الحالة يكون الضغط الجزيء الذي يذوب الغاز تحت تأثيره هو الضغط الجزيء لذلك الغاز في المزيج .

٦-٤-٢ محاليل السوائل في السوائل Solutions of Liquids in Liquids

تسمى قابلية (Ability) ذوبان سائل في سائل آخر بالامتزاج(Micibility) ، تتنوع درجة امتزاج السوائل مع بعضها بتنوع السوائل ، لذا يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل إلى قسمين رئيسين هما :

١. محاليل السوائل تامة الامتزاج Solutions of Completely Miscible Liquids

هذا النوع من المحاليل ينشأ من امتزاج تام للسوائل حيث تكون طوراً واحداً متجانساً ، يمكن تصنيف هذا النوع من المحاليل إلى نوعين :

(أ) المحاليل المثالية **Ideal Solution**

يعرف المحلول المثالي بأنه المحلول الذي تكون قوى التجاذب والتنافر بين جسيماته متساوية تماماً مع قوى التجاذب والتنافر بين جسيمات مكونات المحلول قبل عملية الامتزاج ، فمثلاً نقول عن المحلول (x) المكون من السائلين A و B بأنه مثالي إذا كانت القوى الجزيئة الموجودة في المحلول (x) مساوية تماماً للقوى الجزيئة في المادتين النقيتين A و B . المحاليل المثالية نادرة الوجود .

الضغط البخاري لمحلول سوائل يعتمد على درجة الحرارة وتركيب المحلول ،بالنسبة للمحلول المثالي فإن تغير الضغط التجاري مع التركيب يحدده قانون راؤلت (Raoult's law) الذي ينص على ما يلي :

"الضغط البخاري الجزيئي للمادة A في محلول ما عند درجة معينة يساوي الضغط البخاري للمادة النقية A عند نفس درجة الحرارة مضروباً في الكسر المولي للمادة A في المحلول" ، أي في محلول مثالي يتكون من سائلين سيكون للسائلين A و B في المحلول نفس الضغط البخاري الجزيء . كما لو كانا مادتين منفصلتين وذلك بسبب أن القوى الجزيئة الداخلية متساوية . يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بما يلي :

$$P_A = X_A \, . \, P^{-}_A$$
$$P_B = X_B \, . \, P^{-}_B$$

يتضح مما تقدم أن الضغط البخاري لمزيج يساوي مجموع الضغوط الجزيئة لبخار كل من السوائل النقية للمواد أو السوائل الداخلة في تكوين المزيج أو المحلول ، بالرجوع إلى المثال أعلاه يمكن التعبير عن الضغط البخاري لمزيج P_T من مادتين مثل A و B بالمعادلات التالية :

$$P_T = P_A + P_B$$
$$\therefore \; P_T = X_A \, P^{-}_A + X_B \, P^{-}$$

حيث P_T الضغط البخاري الكلي للمزيج X_A و X_B و P_A و P_B الكسور الموليه والضغوط البخارية للحالة السائلة النقية للسوائل A و B على التوالي .

مثال : عند درجة حرارة 100ْم يكون ضغط بخار الهبتان C_7H_{16} مساوياً 791 تور (Torr) وعند نفس درجة الحرارة يكون ضغط بخار الأوكتان C_8H_{18} مساوياً 352 تور . فإذا مزج 25 جرام من الهبتان مع 35 جرام من الأوكتان . فاحسب الضغط البخار للمحلول بوحدة الـ(Torr) . بفرض أن المحلول يسلك سلوكاً مثالياً .

الحل :

بما أن المحلول مثالي فيجب هنا تطبيق قانون راؤلت :

$$P = X_{C_7H_{16}} . P^{-}_{C_7H_{16}} \quad , \quad P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}} . P^{-}_{C_8H_{18}}$$

$$P_T = P^{-}_{C_7H_{18}} + P^{-}_{C_8H_{18}}$$

ولإيجاد الكسر المولي يجب حساب عدد مولات كل من السائلين :

الوزن الجزيء للهبتان C_7H_{16} = 100 جرام/مول

الوزن الجزيء للأوكتان C_8H_{18} = 144 جرام/مول

وبتطبيق العلاقة

$$n = \frac{m}{M}$$

وبالتعويض نحصل على عدد مولات كل منهما

$$nC_7H_{16} = \frac{25}{100}$$

$$= 0.25 \text{ Mol}$$

$$nC_٨H_{16} = \frac{35}{114}$$

$$= 0.31 \text{ mol}$$

ومن تعريف الكسر المولي :

$$X_{C_7H_{16}} = \frac{n_{C_7H_{16}}}{n_{C_7H_{16}} + n_{C_8H_{18}}}$$

$$= \frac{0.25}{0.25+0.3}$$

$$= 0.446$$

بما أن :

$$X_{C_7H_{18}} + X_{C_8H_{18}} = 1$$

$$\therefore X_{C_8H_{18}} = 1- X_{C_8H_{18}}$$

$$= 1- 0.446$$

$$=0.554$$

وبالتعويض في قانون راؤلت نحسب الضغط الجزيء لكل سائل

$$P_{C_7H_{16}} = 0.446 \text{ x}791$$

$$= 352.79 \text{ torr}$$

$$P_{C_8H_{18}} = 0.554 \text{ x } 352$$

$$= 195.01 \text{ Torr}$$

$$P_T = 352.79 + 195.01$$

$$= 547.8 \text{ Torr}$$

(ب) المحاليل غير المثالية Non-Ideal Solution

هي المحاليل التي لا تخضع إلى قانون راؤلت . وهي على نوعين :

- **المحاليل غير المثالية ذات الإنحراف السالب :**

الضغط البخاري الكلي لمثل هذه المحاليل أقل في مثيليه في حالة المحاليل المثالية. وهذا يدل على أن ميل جسيمات مكونات هذا المحلول على التبخر أقل من ميل جسيمات السوائل المكونة للمحلول في حالتها النقية ، يعزى هذا إلى وجود تجاذب كبيرة بين جسيمات مكونات المحلول أكبر من مثيلاتها في السوائل النقية ، وهذه قد تكون راجعة إلى تجمع (Association) أحد أو كل المكونين في المحلول أو ربما تكون بسبب تكوين مركب نتيجة لتفاعل بين مكونات المحلول .

يصاحب هذا النوع من المحاليل نقص في الحجم وانبعاث حرارة ، هذا على عكس من المحلول المثالي حيث لا يلاحظ تغير في الحجم أو درجة الحرارة .

ومن الأمثلة على هذا النوع من المحاليل المحلول المتكون في مزج حمض النتريك HNO_3 والماء أو الأستيون أو الكلورفورم .

- **المحاليل غير المثالية ذات الانحراف الموجب :**

الضغط البخاري الكلي لهذه المحاليل يكون أكبر من مثليه في حالة المحلول المثالي ، جسيمات مكونات المحلول لها ميل كبير على التبخر مقار نة مع جسيمات السوائل النقية لمكونات المحلول . السبب في ذلك يعود إلى أن قوى التجاذب بين الجزيئات في حالة المحلول أضعف منها في حالة السوائل النقية . يصاحب هذا النوع زيادة في الحجم وامتصاص حرارة أثناء عملية الامتزاج ومن الأمثلة على هذا النوع من المحاليل رابع كلوريد الكاربون والميثانول والسايكلوهكسان والبنزين .

٢. **محاليل السوائل الممتزجة جزيءا Solutions of Partially Micible Liquids**

هذا النوع من المحاليل يتكون من سوائل تمتزج مع بعضها بنسبة معينة ، في حالة تجاوز هذه النسب ينفصل المزيج إلى طبقتين ، من الأمثلة على هذا النوع من المحاليل نظام الفينول والماء وكذلك الأيثر والماء .

دلت التجارب على أن العلاقة بين التركيب والامتزاج تعتمد على درجة الحرارة ، لذلك يمكن تقسيم الامتزاج إلى ثلاثة أنواع :

(أ) ازدياد الامتزاج مع ارتفاع درجة الحرارة :

مثال هذا النوع من الأنظمة هو مزيج الهكسان (C_6H_{12}) والانلين ($C_6H_5NH_2$). ارتفاع درجة الحرارة يؤدي عادة إلى أن يكون سلوك النظام قريباً من السلوك المثالي - أي الامتزاج التام لمكونات هذا النظام . انخفاض درجة الحرارة تؤدي إلى انفصال مكونات هذا النظام إلى طبقتين ، والضغط البخاري الكلي في مثل هذه الحالة يكون مجموع الضغطين البخاريين للموكنتين المنفصلتين ولن يعتمد على تركيبهما النسبي . وفي كل طبقة فإن وجود إحدى المكونتين يمكن أن يؤدي إلى ارتفاع أو انخفاض الضغط البخاري للمكون الآخر تسمى درجة الحرارة التي تحصل عندها الامتزاج بين السائلين ومهما كانت نسبتهما درجة الحرارة الحرجة الكبرى للمحلول أو النظام . تتأثر هذه الدرجة بوجود الشوائب .

على سبيل المثال – درجة الحرارة الحرجة الكبرى لمزيج الهكسان والانلين تساوي 59.6 ْ م°.

يوجد امتزاج كامل بين السائلين عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة ولكن هذا الامتزاج يعتمد على النسب المولية للسوائل الممتزجة .

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأنظمة هو مزيج الماء والبيتانول وكذلك مزيج الماء والأنلين.

(ب) ازدياد الامتزاج مع انخفاض درجة الحرارة:

في مثل هذا النوع من الأنظمة يزداد الامتزاج للسوائل المكونة للنظام بانخفاض درجة الحرارة ، تسمى درجة الحرارة التي يحصل عندها الامتزاج بين السائلين ومهما كانت نسبتهما بدرجة الحرارة الحرجة الصغرى للمحلول.

من الأمثلة على هذا النوع هي مزيج الماء وثلاثي أثيل الامين وكذلك الماء والايثر والدرجة الحرارة الصغرى الحرجة لمزيج الماء وثلاثي أثيل الأمين تساوي 18.5م° ، لكن مزيج مكون من 50% من كل السائلين يمتزج كلياً عند درجة حرارة ١٠م°.

(ج) الامتزاج عند درجتي حرارتين حرجتين كبرى وصغرى:

في مثل هذا النوع من المحاليل يحصل الامتزاج الكلي عند درجتين حراريتين إحداهما كبرى والأخرى صغرى .

مثلاً درجة الحرارة الكبرى لمحلول ميتا-تولودين (m-Toluidine) والجليسرول (glycerol) تساوي 122م° بينما درجة الحرارة الحرجة الصغرى 15م° ، لكن إذا كان لدينا مزيج له التركيب 50%من السائلين فإنهما سوف يمتزجان عند الدرجتين الكبرى ١٥٠م° والصغرى ١٠م° وينفصل المحلول إلى طورين مثلاً عند درجة١١٠م° .

٣. محاليل السوائل عديمة الامتزاج Solutions of Immicible Liquids

هناك عدد كبير من الأزواج السائلة تكون تقريباً عديمة الامتزاج أي أنهما تشكلان طورين منفصلين اعتماداً على الكثافة وذلك عند إضافتهما إلى بعضهما بأي نسبة . ومن أمثلة ذلك مزيج ثنائي كبريتد الكاربون (CS_2) والماء . إن عدم وجود أي تفاعل كيميائي أو تداخل فيزيائي بين السائلين غير الممتزجين يعني أن كل سائل يسلك سلوكاً كما لو كان موجوداً بصورة مستقلة عن الآخر أو بمفرده. وقد وجد تجريبياً أن "الضغط البخاري فوق مزيج محرك لسائلين لا يمتزجان ببعضهما عند أي درجة حرارة يكون مساوياً لمجموع الضغطين البخاريين للسائلين في حالتهما النقية عند نفس درجة الحرارة".

$$P_T = P_1 + P_2$$

حيث أن P_T الضغط البخاري الكلي فوق المزيج و P_1 و P_2 الضغط البخاري الجزيء للسائل (1 و 2) بصورتهما النقية.

الغرض من تحريك المزيج هو تمكين السائلين على تكوين طور بخاري، وبالإضافة إلى ذلك فإن الضغط البخاري فوق المزيج لا يعتمد على الكمية الموجودة من أي سائل ما دام توجد كمية كافية من السائل لتكوين بخار مشبع ، وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن الضغط البخاري لكل سائل سيرتفع كما أن مجمل الضغط البخاري فوق السائل سيرتفع أيضاً وعندما يصبح مجموع الضغط البخاري مساوياً للضغط الخارجي فإن المزيج سوف يغلي عند درجة غليان أقل من درجتي غليان أي من السائلين كلاً على حده .

يستفاد من هذا السلوك في عملية التقطير بواسطة بخار الماء (Steam Distillation) ويعتمد التقطير ببخار الماء على خواص السوائل غير الممتزجة، هذا النوع من التقطير مفيد في عملية فصل سائل أو صلب من مزيج ما ويكون ناجحاً تماماً عند توفر الشروط التالية في السائل أو الصلب المراد فصله :

- عندما يكون غير ممتزج أو ذائب في الماء.
- عندما يكون وزنه الجزيئي عالياً نسبياً.
- أن يكون ضغطه البخاري مرتفعاً عند حوالي١٠٠م°.

ويجب أن تكون الشوائب الموجودة غير طيارة، يستخدم هذا النوع من التقطير عندما تكون المادة المراد فصلها أو تنقيتها غير مستقرة حرارياً – أي تتفكك بالحرارة، بالقرب من درجة غليانها، حيث إن التقطير ببخار الماء يحدث عند درجة حرارة أقل بكثير من درجة غليان الماء ذاتها، ويتم التقطير عن طريق إمداد بخار الماء خلال المزيج المراد فصل أحد مكوناته، الجزء المقطر (Distillate) سيحتوي على الماء والمادة الصلبة أو السائلة المطلوبة، يتم فصل المادة المطلوبة بالترشيح إذا كانت صلبة وبالاستخلاص بمذيب مناسب إذا كانت سائلة.

عند وجود نظام غير ممتزج يحتوي على مادة (A) والماء وشوائب غير متطايرة فعند تعريض للتقطير بالبخار فإنه يمكن حساب كمية المادة (A) الموجودة في ناتج التقطير وذلك من العلاقة التالية:

$$\frac{V_A}{V_{H_2O}} = \frac{n_A}{n_{H_2O}} = \frac{P^\circ_A}{P^\circ_{H_2O}}$$

حيث V ، n وp° تعني حجم البخار وعدد المولات والضغط البخاري لمواد النظام على الترتيب .
يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه بدلالة الكتلة m والكثافة d :

$$\frac{m_A}{mH_2O} = \frac{d_A . V_A}{dH_2O . VH_2O}$$

أو بطريقة أخرى :

$$\frac{m_A}{mH_2O} = \frac{d_A . P°_A}{dH_2O . P °H_2O}$$

يمكن الاستفادة من طريقة التقطير ببخار الماء في حساب الوزن الجزيئي M لبعض المواد عند درجة وجود المادة A في مزيج يحتوي على الماء وبعض الشوائب غير المتطايرة فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة A و ذلك بعد معرفة كتلة المادة A و كتلة الماء في ناتج التقطير وذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$\frac{m_A}{MH_2O} = \frac{d_A}{dH_2O}$$

أو

$$\frac{m_A}{mH_2O} = \frac{M_A . P°_A}{MH_2O . P°H_2O}$$

ويعتمد تركيب البخار الناتج على الوزن الجزيئي للسائلين وعلى ضغطهما البخاريين.

مثال :

يغلي مزيج من الماء والتربنتين عند درجة 96 م° وتبلغ كتلة الماء المقطرة من المزيج 44 % وكتلته النتروجين 56 % فإذا كان ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة 46.8 سم . زئبق . فكم يبلغ الوزن الجزيئي للتربنتين؟ .

الحل :

لإيجاد الوزن الجزيئي للتربنتين نطبق العلاقة التالية :

P_W	=	n_w	=	$m_W \backslash M_W$
P_T		n_T		$m_T \backslash M_T$

$$\frac{P_W}{P_T} = \frac{m_W}{m_T} = \frac{M_W}{M_T} \qquad (1)$$

حيث توفر P_W و m_W و M_W إلى الضغط الجزيء وكتلة والوزن الجزيئي للماء وترمز P_T و m_T و M_T إلى الضغط الجزيء وكتلة والوزن الجزيئي للتربنتين .

ولحساب الضغط الجزيء لبخار التربنتين P_T نطرح الضغط الجزيء لبخار الماء من الضغط الجوي (76 سم . زئبق) .

$$P_T = 76 - 64.8$$

$$= 11.2 \text{ cm . Hg}$$

وبالتعويض في العلاقة (1) باعتبار أن كتلة الخليط الكي = 100 جرام.

$m_T = 56$ و $m_w = 44$

$$\frac{64.8}{11.2} = \frac{44}{56} \times \frac{M_T}{١٨}$$

$M_T = 132.55 \text{ g mol}^{-1}$ (جرام . مول ^١-^)

٦-٤-٣ : محاليل المواد الصلبة في السوائل **Solutions of Solids in Liquids**

تعرف ذوبانية مادة صلبة في سائل معين عند درجة حرارة معينة بأنها أكبر عدد من المولات [أو الجرامات] من المذاب الصلب التي تذوب في 100 جرام من المذيب وقد وجد أن ذوبانية مادة صلبة في سائل تعتمد على العوامل التالية :

- طبيعة المذاب والمذيب **Solute and Solvent Nature**

وجد أن المادة الصلبة تذوب في السائل عندما يكون تركيبها الكيميائي متشابه، فمثلاً المركبات العضوية الصلبة ذوات الروابط التساهمية المستقطبة تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء والكحولات.

- درجة الحرارة **Temperature**

يرافق ذوبان معظم المواد الصلبة امتصاص حرارة، وذلك لاستهلاكه في تفكيك الشبكة البلورية (Crystal lattice) ، لهذا السبب ذوبان عدد كبير من المواد الصلبة يزداد بارتفاع درجة الحرارة، توجد بعض المواد الصلبة التي يقل ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية و كربونات الصوديوم أحادية التميؤ [جزيءة ماء واحد] فمثل هذه المواد تطلق حرارة عند الذوبان.

٦-٤-٣-١ الخواص التجميعية للمحاليل **Colligative Properties of Solutions**

تعتمد بعض الخواص الفيزيائية للمحاليل على كمية أو عدد جسيمات المذاب – وليس على النوع أو الطبيعة الكيميائية – في كمية معينة من المادة المذيبة، تسمى مثل هذه الخواص بالخواص التجميعية. وينشأ عن هذه الخواص التأثيرات التالية:

- انخفاض الضغط البخاري **Lowering of Vapour Pressure**

ينخفض الضغط البخاري لمذيب ما عند إذابة مادة غير متطايرة، وذلك لتضائل عدد جسيمات المذيب القابلة للتطاير والموجودة عند سطح المحلول بوجود جسيمات المذاب غير المتطاير.

ويعرف الانخفاض النسبي في الضغط البخاري على أنه النسبة بين الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول $P_{sol.}$ والضغط البخاري للمذيب النقي P°_{A} .

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}_{A}} \text{ x } \frac{P^{\circ}_{A} - P_{SOL}}{P^{\circ}_{A}} = \text{الانخفاض النسبي في الضغط البخاري}$$

حيث تمثل ΔP التغير في الضغط البخاري للسائل النقي بعد إذابة المادة الصلبة غير المتطايرة.

وجد راؤلت علاقة بين الانخفاض النسبي في الضغط البخاري وعدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول، ينص قانون راؤلت على أن "الانخفاض النسبي في الضغط البخاري يتناسب طردياً مع عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول ولا يعتمد على طبيعة هذه المادة المذابة.

فإذا عرفنا n_A وn_B على أنهما عدد مولات المذيب والمذاب على التوالي فإنه يمكن أن تكتب:

$$\frac{\Delta P}{P^\circ_A} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

وبما أن $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ تساوي الكسر المولي للمذيب (X_A)

إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أعلاه على الشكل التالي :

$$\frac{\Delta P}{P^\circ_A} = X_A \qquad \therefore \quad \Delta P = X_A \quad \Delta P^\circ$$

يتضح من العلاقة الأخيرة أعلاه أن الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول يعتمد على الكسر المولي X_A للمذيب، حيث إن P°_A ثابتة لا تتأثر بالمذاب عند ثبوت درجة الحرارة .

وهذا يمكن التعبير عن انخفاض الضغط البخاري للمحلول بدلالة الكسر المولي للمذاب X_B حيث:

$$\Delta P = X_B P^\circ_A$$

مرة أخرى يتضح من هذه العلاقة أن انخفاض الضغط البخاري يعتمد على الكسر المولي للمادة المذابة في المحلول.

في المحاليل المخففة جداً – يمكن إعادة كتابة الكسر المولي للمادة المذابة

$$X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

بالشكل التالي:

X_B	=	$\frac{n_A}{n_B}$

بما أن عدد المولات

$$n = m \backslash M$$

∴ يمكن أن نكتب الكسر المولي بالشكل التالي :

$$X_B = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A} = \frac{m_B . M_A}{m_A . M_B}$$

تعويض X_B بدلالة الكتلة والوزن الجزيئي في العلاقة $P = X_B P^\circ_A$ نحصل على:

$\frac{\Delta P}{P^\circ_A}$	=	$\frac{m_B \; . \; M_A}{m_A \; . \; M_B}$

يتضح من هذه المعادلة إمكانية استخدامها في حساب أو تقدير الوزن الجزيئي للمذاب أو المذيب . علماً أن الوزن الجزيئي المحسوب بهذه الطريقة غير دقيق أو مضبط حيث إمكانية الخطأ الكبيرة التي يمكن أن تحدث في قياس الانخفاض في الضغط البخاري.

مثال : يحتوي محلول من السكر على 102 جرام من $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 375 جرام من الماء احسب :

(أ) الكسر المولي للسكر

(ب) انخفاض الضغط البخاري عند درجة٢٥م° على أن الضغط البخاري للماء النقي 23.76 ملم. زئبق .

(ج) ما هو ضغط بخار الماء فوق هذا المحلول ؟

الحل : (أ) لإيجاد الكسر المولي للسكر نحسب عدد المولات لكل من السكر والماء وذلك بتطبيق العلاقة :

$$n = \frac{m}{M}$$

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 \ \text{g. Mol}^{-1}$$
$$M_{H_2O} = 18 \ \text{g. Mol}^{-1}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 102 \backslash 342 = 0.298 \ \text{g.Mol}^{-1}$$

$$n_{H_2O} = 375 \backslash 18 = 20.8 \ \text{g.Mol}^{-1}$$

ولإيجاد الكسر المولي للسكر نطبق العلاقة :

$$X_{sugar} = \frac{n_{sugar}}{n_{sugar} + n_{water}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل :

$$X_{sugar} = \frac{0.298}{0.298 + 20.8}$$

$$= 0.0141$$

(ب) : لإيجاد انخفاض الضغط البخاري نطبق المعادلة :

$$\Delta P = X_{sugar} \times P^{\circ}_{H_2O}$$
$$= 0.0141 \times 23.76$$
$$= 0.335 \ \text{mm. Hg}$$ (ملم زئبق)

(ج) حساب ضغط بخار الماء فوق هذا المحلول .

$$\Delta P = P^{\circ}_{H_2O} - P_{SOl}$$

$$\therefore - P_{sol.} = P^{\circ}_{H_2O} + \Delta P$$

نضرب العلاقة في −١ نحصل على :

$$\therefore P_{sol.} = P^{\circ}_{H_2O} - \Delta P$$

$$= 23.76 - 0.335$$

$$= 23.42 \quad mm.\ Hg$$

مثال :

يبلغ ضغط بخار الماء النقي 17.450 ملم . زئبق (mm.Hg) عند درجة حرارة ٢٠م° وعند إذابة 114 جرام من مادة سكرية $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 1000 جرام من الماء النقي ينخفض ضغط بخار الماء بمقدار ٠,٠٩٢ ملم زئبق. احسب الوزن الجزيئي للمادة السكرية .

الحل:

بتطبيق علاقة الانخفاض النسبي لضغط البخار نحسب الكسر المولي للسكر :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}_{H_2O}} = \frac{P^{\circ}_{H_2O} - P_{Sol}}{P^{\circ}_{H_2O}} = X_{sugar}$$

وبالتعويض ينتج

$$X_{sugar} = \frac{0.092}{17.54} = 5.99 \times 10^{-3}$$

وبتطبيق علاقة تعريف الكسر المولي

$$X_{sugar} = \frac{n_{sugar}}{n_{sugar} + n_{water}} = \frac{m_{sugar} \backslash M_{sugar}}{M_{water} \backslash M_{water} + m_{sugar} \backslash M_{sugar}}$$

وبالتعويض والحساب ينتج الوزن الجزيء M_{sugar} للسكر

$\dfrac{114 \backslash M_{sugar}}{1000 \backslash 18 + 114 \backslash M_{sugar}}$	=	5.99×10^{-3}

$$M_{sugar} = 340.5 g / mol$$

وللمقارنة نحسب الوزن الجزيئي من الأوزان الذرية لمكونات السكر

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 12x12 + 22x1 + 16x11$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} = 342 \text{ g / mol}$$

يلاحظ أن الفرق قليل بين الطريقتين أعلاه لحساب الوزن الجزيئي.

- الارتفاع في درجة الغليان **The Elevation of the Boiling Point**

نظراً لأن الضغط البخاري لمذيب ما ينخفض بوجود مادة ذائبة غير متطايرة ، وحيث أن السائل لن يغلي حتى يصبح ضغطه البخاري مساوياً للضغط الواقع فوقه فإنه يترتب على ذلك تسخين المحلول إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرارية التي يغلي عندها المذيب النقي. ويعبر عن هذا بقانون راؤلت الثاني والذي ينص على أن "ارتفاع درجة الغليان لمذيب (أو محلول) بسبب وجود مواد صلبة غير متطايرة وغير متأنية (Nonionized) وغير متجمعة تتاسب طردياً مع مولالية المحلول".

أي :

$$\Delta T_b = K_b \, m$$

مع العلم أن

$$\Delta T_b = T_{sol.} - T^*$$

T_b تعني الارتفاع في درجة الغليان وهي تساوي درجة غليان المحلول $T_{sol.}$ مطروحاً منها درجة غليان السائل النقي T^* .

K_b هو ثابت التناسب أو ثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي . تعتمد قيمة الثابت على المذيب ولا تعتمد على المادة المذابة . لذا يختلف الثابت باختلاف المادة المذيبة –لاحظ الجدول أدناه .

المذيب	درجة غليان المادة النقية مئوي %	ثابت التناسب (م°مول ^-١^)
الماء	100	0.512
البنزين	80.1	2.53
حامض الخليل	118.1	3.07
نايتروبنزين	210.88	5.24
الفينول	1.82	3.56

ويمكن كتابة قانون راؤلت الثاني بالشكل التالي :

$$\Delta T_b = K_b \frac{m_B}{M_B} \times \frac{١٠٠٠}{m_A}$$

حيث m_B ، m_A هما كتلتا المذاب والمذيب على التوالي وM_B الوزن الجزيء للمذاب، يمكن الاستفادة من هذه العلاقة لحساب الوزن الجزيء للمادة الصلبة المذابة.

ارتفاع درجة الغليان وكذلك انخفاض درجة الانجماد غالباً ما يكون صغيراً بالنسبة للمحاليل ذوات التراكيز النموذجية (Typical Concentrations) ، لذلك القياس الدقيق لارتفاع درجة الغليان يتطلب استخدام محرار ذات حساسية عالية يدعى بالمحرار التفاضلي (Differential Thermometers)حيث هذا النوع من المحارير يصنع عند الطلب .

مثال:

ما هي درجة الغليان لمحلول السكروز 1.25 مولاي ، علماً أن K_b للماء يساوي 0.512م . ملم$^{-١}$. مول $^{-١}$ (أو $C^{\circ} M^{-1}$)

الحل :

$$\Delta T_b = K_b m$$
$$= 0.521 \times 1.25$$
$$= 0.460\ °C$$

هذا يعني أن درجة غليان المحلول هي ٠,٦٤م° لذا درجة غليان المحلول الاعتيادية عند الضغط الجوي الاعتيادي (١ جو) تساوي :

$$= 0.64 + 100$$
$$= 100.64\ \ °C$$

- **الانخفاض في درجة الانجماد : Freezing Point Depression**

تقترب جسيمات معظم المواد السائلة من بعضها عند انخفاض درجة حرارة السائل . درجة انجماد السائل هي الدرجة الحرارية التي عندها تصبح جميع قوى الجذب غير الكيميائية بين جسيمات السائل على أشدها حيث تتسبب في تغير طور المادة من الطور السائل إلى الطور الصلب . هذا ويمكن تعريف درجة الانجماد [أو درجة الانصهار] على أنها الدرجة الحرارية التي عندها يكون كل من الطور السائل والطور الصلب للمادة في حالة اتزان حركي ،بالمقارنة مع الحالة النقية للمذيب ، جسيمات المذيب في محلول ما تكون أكثر تباعداً من بعضها وذلك بسبب وجود جسيمات المذاب ، وعليه انجماد المحلول يتطلب انخفاض درجة حرارة المحلول إلى أقل من درجة انجماد المذيب النقي .

وجد أن انخفاض درجة انجماد محلول مادة غير متأنية أو متفككة (Nonelectrolytes) يتناسب طردياً مع التركيز المولالي للمحلول ، وهذا ما يعرف بقانون رأؤلت الثاني لانخفاض درجة الانجماد . يمكن التعبير عن هذا القانون بالعلاقة الرياضية التالية :

$$\Delta T_f = k_f\, m.$$

حيث ΔT_f تمثل الانخفاض في درجة التجمد وتساوي درجة تجمد المذيب في حالته النقية T^* مطروحاً منها درجة تجمد المحلول T_{sol} أي:

$$\Delta T_p = T^* - T_{sol.}$$

مع العلم أن درجة الحرارة تقاس بالمئوي وليس الكلفن .

و K_p يعني ثابت التناسب ، أو يسمى ثابت تناسب انخفاض درجة الانجماد المولالي تختلف قيمته باختلاف المذيب (لاحظ الجدول التالي)

المذيب	درجة انجماد المذيب النقي (م°)	ثابت التناسب (م°.مول ⁻¹)
الماء	Zero	1.86
البنزين	5.48	5.12
حامض الخليك	16.6	3.90
نيتروبنزين	5.7	7.00
الفينول	43	7.40

K_f عددياً يساوي انخفاض درجة انجماد محلول مثالي تركيزه واحد مولالي لمادة غير متطايرة غير متفككه في مذيب معين . يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة وذلك من خلال العلاقة المثالية التي تشبه العلاقة المستخدمة لإيجاد الوزن الجزيئي بواسطة قياس الانخفاض في الضغط البخاري .

$$\Delta T_f = \frac{m_B}{M_B} \times \frac{1000}{m_A}$$

حيث m_B و m_A هي كتلتي المذاب والمذيب على التوالي و M_B الوزن الجزيئي للمذاب .

مثال :

حضر محلول مانع للتجمد يحتوي على 50.5 سم³ من الإيثلين جليكول $(C_2H_6O_2)$ كثافته 1.12 جرام/سم³ في 50.0 جرام من الماء. ما هي درجة تجمد هذا المزيج ،علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي للماء $K_p = 1.86$ م° مول⁻¹ ($°C\ mol^{-1}$)

الحل : الطريقة الأولى :

❖ إيجاد كتلة $C_2H_6O_2$

$$m_{C_2H_6O_2} = d\ V$$

حيث أن d ، V كثافة وحجم الإثيلين جلاليكول

$$= 1.12 \times 50$$
$$= 56.09$$

إيجاد ΔT_f وذلك بتطبيق العلاقة :

ΔT_f	=	K_f	$m_{C_2H_6O_2}$	×	١٠٠٠
			$M_{C_2H_6O_2}$		m_{H_2O}

ΔT_f	=	1.86	56.0	×	١٠٠٠
			62		50.0

.

وبالتعويض في العلاقة :

$$\Delta T_f = T^*_{H_2O} - T_{sol.}$$

$$33.6 = 0 - T_{sol.}$$
$$\therefore \; T_{sol} = -33.6\ °C$$

∴ درجة تجمد المحلول تساوي 33.6 – م°.

مثال :

عند إذابة 15 جرام من الإيثانول C_2H_5OH في 750 جرام من حمض الفورميك وجد أن درجة تجمد المحلول تساوي 702مْ . أوجد قيمة k_f لحمض الفورميك ؟.

الحل :

$$\Delta T_f = K_f\, m$$

$$\therefore K_f = \Delta T_f \setminus m$$

لذلك يجب أولاً حساب التركيز المولالي للمحلول وكذلك التغير في درجة التجمد :

$$m = \frac{n_{C_2H_5OH}}{1kg\ Formic acid} = \frac{15.0}{0.75} \times \frac{1}{46.0}$$

$= 0.435$ m (مولالي)

$\Delta T_f = T_{f\,(formic\ acid)} - T_{p\,(sol.)}$

$= 8.40 - 7.2$

$\Delta T_f = 1.2\ ^\circ C$

$$K_f = \frac{1.2c^\circ}{0.435m}$$

$= 2.76\ ^\circ C\,m$ أو $^\circ C\,m^{-1}$ (م° . مول $^{-1}$)

الضغط الإزموزي Osmotic Pressure

الإزموزية أو النضح هي عملية تلقائية (Spontaneous Process) بواسطتها يتم مرور جزيءات مذيب خلال غشاء نصف نافذ(Semi Permeable Membrane) من محلول ذي تركيز واطئ إلى محلول ذي تركيز عال ، علماً أن الغشاء نصف نافذ الذي يفصل بين المحلولين المختلفين بالتركيز يسمح بمرور جزيءات المذيب في كل الاتجاهين ، أي من المحلول ذي التركيز الواطئ إلى المحلول ذو التركيز العالي وبالعكس .

وجد أن معدل أو سرعة مرور جزيءات المذيب من المحلول ذي التركيز الواطئ إلى المحلول ذي التركيز العالي هي أكبر من معدل أو سرعة مرور جزيءات المذيب بالاتجاه المعاكس ، معدل أو سرعة المرور يتناسب طردياً مع زيادة الفرق بالتركيز بين المحلوليين في الشكل المعروض على (ص 167)، سبب ارتفاع عمود السائل في الانبوب الضيق يعود إلى مرور جزيءات المذيب (الماء) من خلال الغشاء إلى

محلول السكر المركز الموجود في الأناء الزجاجي ذي النهاية السفلى المستديرة والجزء العلوي الانبوبي الضيق ، يستمر هذا المرور إلى أن يرتفع الضغط الهيدروستايتكي (Hydrostatic Pressure) (الضغط الساكن للسائل) للمذيب داخل الأناء الحاوي على محلول السكر إلى الحد اللازم والكافي الذي عنده يقف تدفق إضافي للمذيب خلال الغشاء إلى محلول السكر ، يسمى هذا الضغط بالضغط الإزموزي .

يعتمد الضغط الإزموزي على عدد جسيمات المادة المذابة وليس على نوع المادة المذابة ، لذلك يعتبر الضغط الازموزي من الصفات التجميعية للمحاليل السائلة .

كما هو الحال في المحاليل أو المواد الغازية النقية ، جسيمات المادة الصلبة في المحاليل السائلة المخففة جداً تتباعد عن بعضها بشكل كبير وعليه يكون تداخلها مع بعضها ضعيف جداً ، لذا يمكن استخدام قانون الضغط للغازات للتعبير عن الضغط الإزموي للمحاليل المخففة جداً .

$$\pi = \frac{n}{v} RT$$

حيث π يعني الضغط الإزموزي .

n = عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول .

V = حجم المحلول مقاساً باللتر .

T = درجة الحرارة المطلقة أو الكلفانية k حيث تساوي (K = 273+t)

T = درجة الحرارة المئوية (مْ).

R = ثابت الغاز

لما كانت المولارية M تساوي

$$M = \frac{n}{v}$$

إذن يمكن التعبير عن العلاقة الأخيرة أعلاه بالشكل التالي :

$$\pi = MRT$$

وهذه تسمى علاقة فانت هوف ، يلاحظ من هذه العلاقة أن الضغط الإزموزي يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة وكذلك مع التركيز المولاري ، حيث ارتفاع درجة الحرارة وزيادة التركيز يؤديان إلى زيادة في عدد الجسيمات التي تصطدم بجانبي الغشاء النافذ الذي يفصل المحلولين .

في المحاليل المائية المخففة تكون المولارية مساوية تقريباً للمولالية أي:

$$M = m$$

ذلك لأن كثافة المحلول في كلا الحالتين يساوي تقريباً (١كلم/لتر) لذلك يمكن إعادة كتابة علاقة فانت هوف باستخدام المولالية.

$$M \ = mRT$$

يمكن إعادة كتابة العلاقة

$$\pi \ = \ \frac{n}{v} RT$$

بالشكل التالي:

$$\pi V = nRT$$

لما كان عدد المولات $(n) = \frac{m}{M}$ إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أخرى بالشكل التالي :

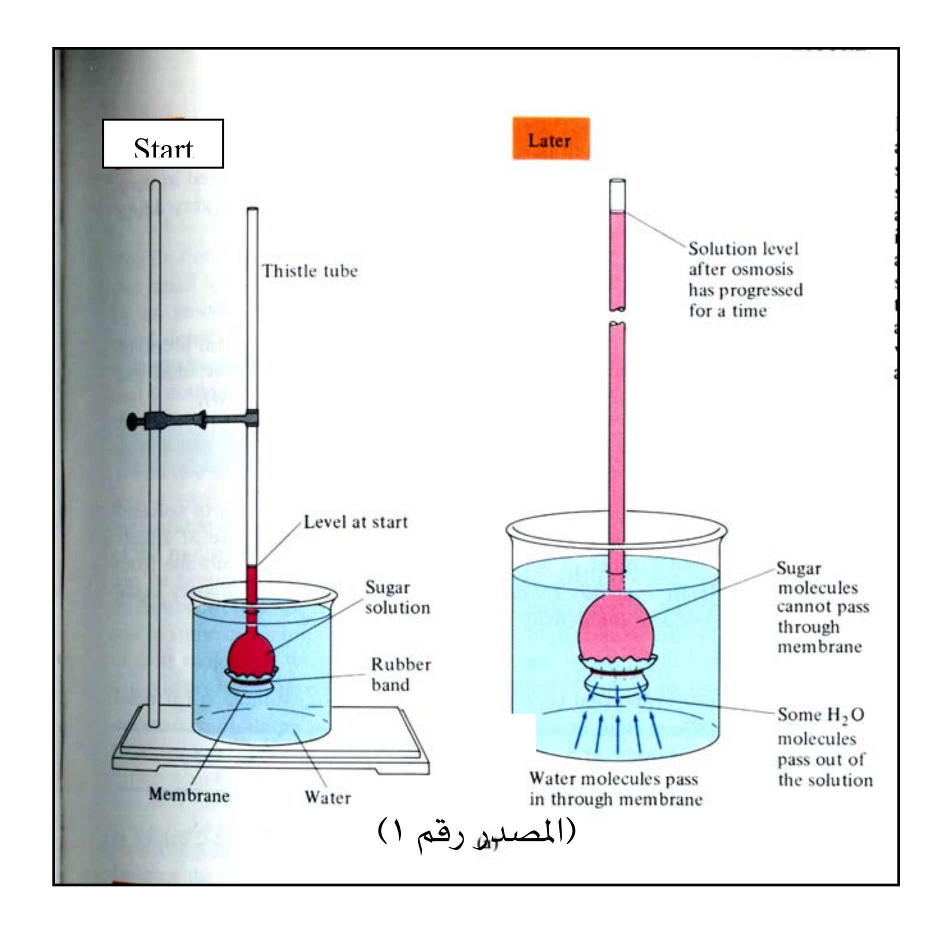
$$\pi \ \ V = \frac{m}{M} RT$$

حيث m_B و M_B تساوي كتلة المذاب والوزن الجزيئي للمذاب على التوالي.

يستفاد من هذه العلاقة في حساب الوزن الجزيئي للمذاب .

يعتبر الضغط الازموزي قوة مؤثرة جداً – على سبيل المثال – محلول (١مولالي) من مادة غير متطايرة غير متأنية في الماء عند درجة حرارة الصفر المئوية تنتج ضغط ازموزي يساوي تقريباً 22.4 جو.

إلى جانب أمور أخرى كثيرة يستفاد من خاصية الضغط الازموزي في تنقية المياه حيث تسمى التقنية المستخدمة بالازموزية المعكوسة (Reverse Osmosis) .



(المصدر رقم ١)

مثال :

محلول يحتوي على (١ جرام) من الهيموجلوبين أذيب في كمية كافية من الماء يشكل محلول حجمه 100 سم٣ . وقد وجد بأن الضغط الازموزي عند الدرجة ٢٠م° يساوي 2.75 ملم زئبق فإذا علمت أن ثابت الغاز R = 0.0821 لتر$^{-1}$. جو . مول كلفن ١- أو $L.atm.\ mol\ k^{-1}$. فاحسب:

(أ) مولارية الهيموجلوبين ؟ .

(ب) الوزن الجزيءي للهيموجلوبين ؟.

الحل : (أ) لإيجاد مولارية الهيموجلوبين نطبق العلاقة :

$$\pi = MRT$$

قبل التعويض في العلاقة يجب تحويل الضغط الإزموزي من وحدة ملم زئبق إلى وحدة جو وذلك لأن ثابت الغاز R مقاساً بوحدة جو لذا نقسم الضغط الإزموزي للمحلول على 760 ملم . زئبق . وعليه :

$$\pi = \frac{275}{760}$$

$$= 3.62 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

لذلك :

$$3.62 \times 10^{-3} = M \times 0.0821 \times 293$$

$$M = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$ (مول . لتر ^-١^)

(ب) لإيجاد الوزن الجزيءي للهيموجلوبين

المولارية = عدد مولات المذاب / عدد لترات المحلول = (عدد جرامات المذاب/الوزن الجزيئي للمذاب) / عدد لترات المحلول

$$1.5 \times 10^{-4} = \frac{1}{100 \times 10^{-3}}$$

$$= 6.7 \times 10^{-4} \text{ g l mol}$$ (جرام . مول ^-١^)

الاسئلة:

س١- بين اوجه التشابه والاختلاف بين المحاليل والمخاليط؟

س٢- ليس هناك محلول حقيقي يكون فيه المذيب مادة غازية والمذاب مادة صلبة او سائلة. لماذا؟

س٣- اشرح باختصار معاني المصطلحات التالية:

محلول فوق مشبع، الضغط الازموزي ، قانون راؤلت لانخفاض الضغط البخاري ، التركيز المولاري؟

س٤ـ هل سيكون الضغط البخاري لمحلول مادة صلبة غير متطايرة غير متفككة في الماء مساويا للضغط البخاري للماء. وضح ذلك؟

س٥ـ اشرح لماذا التداخلات او قوى الجذب التالية مهمة في تحديد مدى ذوبان مادة في مذيب.

أ) قوى الجذب بين جسيمات المذاب.

ب) قوى الجذب بين جسيمات المذيب.

جـ) قوى الجذب بين جسيمات المذاب – وجسيمات المذيب.

س٦ـ ما هو تاثير ارتفاع درجة الحرارة على ذوبانية معظم الغازات في الماء؟

س٧ـ يحتوي محلول غازي ٢,٠٠ جم من الهيليوم (He) و ٤ جم من الأوكسجين (O_2) ما هو الكسر المولي لكل من الهيليوم والأوكسجين في المحلول؟

س٨ـ ما هي مولارية حمض الهيدروكلوريك HCl المركز إذا كان المحلول يحتوي على HCl 37.0% وزنا وكثافة المحلول ١,١٨ جم. مول$^{-1}$؟

س٩ـ ماهي مولارية محلول 12.5% من الكلكوز $C_6H_{12}O_6$ في الماء؟ الوزن الجزيئي للكلكوز ١٨٠ جم. مول$^{-1}$؟

س١٠ـ محلول من حمض الفورميك (HCOOH) تركيز 23.6 مولاري وكثافته ١,٢ جم / مل ماهو تركيز المحلول بالنسبة المئوية الوزنية؟

س١١ـ ماهو حجم حمض الخل المركز اللازم لتحضير ٢٥٠ مل من محلول تركيز حمض الخل CH_3COOH فيه ٦ مولاري؟

س١٢ـ اشرح بشكل مختصر لماذا ينخفض الضغط البخاري لمذيب عند إذابة مادة صلبة غير متطايرة فيه؟

س١٣ـ ما هي أوجه التشابه بين الغاز المثالي والمحلول المثالي؟

س١٤ـ إذا كانت ذوبانية الأوكسجين في الماء عند الدرجة ٢٩٣ كلفن هي 1.38×10^{-3} مول.لتر$^{-1}$

وإذا كان الضغط السائد هو ١ جو فاحسب كتلة الأوكسجين الموجودة في ٥ لتر من الماء المشبع بالهواء. اعتبر ان الكسر المولي للأوكسجين هو ٠,٢١ عندما يكون الضغط الكلي هو ٧٤٠ تور ؟

س١٥ـ احسب (أ) الانخفاض في الضغط البخاري و (ب) الضغط البخاري لمحلول حضر من اذابة ٤٠ جم من النفثالين $C_{10}H_8$ (مادة غير متطايرة وغير قابلة التفكك) في ١٢٠ جم من البنزين C_6H_6 عند درجة ٢٠ ْم. افترض المحلول مثالي الضغط البخاري للبنزين يساوي ٧٤,٦ تور عند درجة حرارة ٢٠م°؟

س١٦ـ افترض أن هناك قنينتين إحداهما ماء صحي والآخر من المشروبات الغازية في سيارتك في أحد أيام الشتاء الباردة (٢-ْم) عندما أردت ان تشرب أحدهما وجدت ان قنينة الماء الصحي لازال الماء سائلا بينما قنينة المشروب الغازي والذي يحتوي على مواد سكرية صناعية قد تجمدت. اشرح هذه الملاحظة؟

س١٧ـ درجة غليان خلات الإثيل النقية تساوي77.06م° محلول يتكون من إذابة ٥٠جم من النفثالين $C_{10}H_8$ في ١٥٠ غم من خلات الإثيل يغلي عند ٨٤,٢٧م° تحت الضغط الجوي. أوجد ثابت الغليان K_D لخلات الإثيل؟

س١٨ـ احسب درجة تجمد ودرجة غليان محلول يحتوي على ٢٥م° من اليوريا N_2H_4CO في ٢٥٠ جم من الماء. مع العلم ان اليوريا مادة غير متطايرة وغير قابلة للتفكك في الماء؟

س١٩ـ عند تقدر بـ ٠,٥ جم من مادة غير قابلة على التفكك في البنزين اذيبة في ١٥ جم من البنزين، المحلول الناتج يتجمد عند ٢,٠٦م°. احسب الوزن الجزيئي للمادة الذائبة؟



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الكيمياء العامة

الديناميكا الحرارية الكيميائية

الديناميكا الحرارية الكيميائية

٧

الجدارة:

الاستخدام العلمي لبعض المفاهيم والعلاقات الرياضية المتعلقة بالديناميكا الحرارية الكيميائية وكذلك تمكن الطالب من التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي بشكل تلقائي مستفيدا من البيانات أو المعلومات التجريبية والنظرية المتوفرة.

الأهداف: تمكين الطالب من فهم وإدراك

- بعض المفاهيم العلمية المتعلقة بموضوع الديناميكا الحرارية الكيميائية.
- العوامل التي تتحكم بتلقائية التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية.
- العلاقة بين الخواص الحرارية للتفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية والمتطلبات الهندسية والصناعية لبعض العمليات الكيميائية.

بالإضافة إلى ذلك

- استخدام بعض العلاقات الرياضية لحساب كمية الحرارة المنبعثة أو الممتصة اثناء التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية المتنوعة.
- توسيع دائرة إدراك الطالب وتزويده بالأسس الضرورية لتقبل المواضيع الهندسية التطبيقية.

الوقت المتوقع للدراسة:

ثماني ساعات

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب الى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

7-1: مقدمة

الديناميكا الحرارية الكيميائية هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية حيث تعنى بدراسة التغيرات في الطاقة الحرارية التي ترافق التحولات الكيميائية والفيزيائية المتنوعة.
المعلومات التي يحصل عليها من دراسة هذا الموضوع تساعد على التنبؤ بإمكانية حدوث تغير كيميائي أو فيزيائي بشكل تلقائي أو عدم إمكانية حدوث تغير كيميائي أو فيزيائي بشكل تلقائي.

هذا الفرع من فروع علم الكيمياء الفيزيائية لا يعتني بسرعة التفاعل أو الزمن الذي يحتاجه التفاعل للوصول إلى الحالة النهائية ولا يعتني كذلك بالطاقة الذي يحتاجها التفاعل حتى يبدأ (طاقة التنشيط).

7-2: بعض مصطلحات الديناميكا الحرارية الكيميائية Some Chemical Thermodynamic Terms

عند التحدث عن تفاعل كيميائي معين فإننا نقصد مواد كيميائية معينة تتفاعل مع بعضها ضمن حيز معين، يشار للمواد المتفاعلة في حيز معين أو لتغير فيزيائي يحدث في حيز معين بالنظام (System)، أما جزء الكون (Universe) الذي يحيط بهذا النظام فيسمى بالمحيط(Surrounding) وتفصل النظام عن المحيط حدود النظام (Boundaries).

فمثلاً عند إضافة محلول حمض الكبريتيك إلى محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في كأس زجاجي ن فإن النظام هو محلول حمض الكبريتيك، و هيدروكسيد البوتاسيوم، أما حدود النظام فهي جدران الكأس الزجاجي الذي يحدث فيه التحول أو التفاعل، أما المحيط فهو باقي الكون.

عند وصف تغير كيميائي أو فيزيائي، فإننا نحتاج إلى تحديد خواص النظام (أو مجموعة الظروف التي تصف النظام بشكل دقيق) قبل التغير وبعده، تسمى هذه الخواص بحالة الديناميكا الحرارية للنظام، (Thermodynamic State of a System)، ويتم وصف حالة الديناميكا الحرارية للنظام بقياس مقادير مجموعة من المتغيرات الفيزيائية للنظام مثل درجة الحرارة، الضغط، عدد مولات مكونات النظام، الطور الفيزيائي (غاز ، سائل ، صلب) لمكونات النظام والطاقة الداخلية للنظام حال تثبيت هذه المجموعة من المتغيرات فإنها تصبح جزءاً مكملاً للنظام ،أي لا يمكن الحديث عن التغيرات الحاصلة للنظام دون الإشارة لهذه المجموعة من الخواص ، تسمى هذه المتغيرات الفيزيائية بدالات الحالة (State Functions) لهذه الدالات قيم ثابتة معينة عندما يكون النظام في حالة معينة ، إلا أن قيمها لا تعتمد على ماص العينة ، أو بمعنى آخر ، فإن مقدار التغير في الدالة لا يعتمد على الطريقة التي جرى بها التغير أو التفاعل ، وإنما يعتمد فقط على القيمة الابتدائية والقيمة النهائية للدالة .

لذلك فإن التغير في قيمة الدالة يصف الاختلاف بين حالتين – أي الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام ، ومقدار التغير في قيمة الدالة لا يعتمد على الطريقة التي حصل فيها التفاعل الكيميائي أو التغير الفيزيائي . يرمز للتغير في دالة الحالة بالرمز Δ ويقرأ دلتا (Delta).

فتشير إلى مقدار التغير في درجة الحرارة مثلاً بـ ΔT والتغير في الضغط بـ ΔP والتغير في الحجم بـ ΔV ، وهذا التغير يساوي الفرق بين قيمة الدالة النهائية وقيمتها الابتدائية .

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

حيث T_2 و T_1 درجة الحرارة النهائية ودرجة الحرارة الابتدائية على التوالي .

في كل تفاعل كيميائي (أو تغير فيزيائي) يحصل إما امتصاص للطاقة أو انبعاث للطاقة.

كمية الطاقة الحرارية المنبعثة أو الممتصة من قبل نظام ما عند درجة حرارة معينة – مثل درجة حرارة الغرفة – إذا كانت نتيجة لتفاعل كيميائي تسمى حرارة التفاعل (Heat of Chemical Reaction).

يعتبر التفاعل الكيميائي باعثاً للحرارة (Exothermic) عندما تنتقل كمية من الحرارة من النظام إلى المحيط ، وماصاً للحرارة (Endothermic) عندما يمتص النظام كمية من الحرارة من المحيط ، يرمز للحرارة المنبعثة أو الممتصة بالحرف q ، تكون قيمة q موجبة للتفاعل الماص للحرارة وسالبة للتفاعل الباعث للحرارة .

على سبيل المثال – إذا احترق مول واحد من غاز الميثان في جو من غاز الأوكسجين كما في المعادلة:

$$CH_{4(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(L)} + \text{طاقة حرارية}$$

تنطلق كمية من الحرارة مقدارها ٨٩٠ كيلو جول، وعليه فإن التفاعل باعث للحرارة وحرارة التفاعل تساوي (٨٩٠ -) كيلو جول، أما انصهار مول واحد من الثلج فإنه يتطلب امتصاص ٦,٠٢ كيلو جول كما في المعادلة.

$$H_2O_{(s)} + 6.02KJ \longrightarrow H_2O_{(L)}$$

وهذا التفاعل ماص للحرارة، وحرارة التفاعل (q) تساوي كمية موجبة ٦,٠٢ + كيلو جول.

تجري معظم التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية في أواني مفتوحة للضغط الجوي، أي أن هذه التفاعلات أو التغيرات تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) وليس تحت حجم ثابت، قياس حرارة التفاعل

(q_p) المنبعثة أو الممتص من قبل هذه التفاعلات أو التغيرات تحت الضغط الثابت هو أسهل من قياسها عند حجم ثابت، حيث قياس حرارة التفاعل تحت الحجم الثابت تتطلب إناء أو جهاز محكم الإغلاق مصنوعاً من الفولاذ (Steel).

حرارة التفاعل المنبعثة أو الممتصة عند ضغط ثابت (q_p) لها علاقة بخاصية مهمة للمواد المتفاعلة أو الناتجة تسمى بالإنثالبي (Enthalpy) أو المحتوى الحراري (Heat Content) ويرمز لها بـ H، وهي خاصية مميزة للمادة مثل الكثافة والحجم.. إلخ، يعتمد إنثالبي المادة على كمية المادة فمثلاً مولين من مادة معينة يحتويان على مقدار من الإنثالبي يساوي ضعف ما يحتويه مول واحد من نفس المادة،وتعتمد كمية الإنثالبي في مول واحد من المادة على تلك التغيرات الفيزيائية – مثل الضغط ودرجة الحرارة – والتي سبق أن سميناها بحالة الدالة (State Function) ، وعليه فإن الإنثالبي هو أحد خواص الديناميكا الحرارية للنظام ، يترتب على هذا أن التغير في الإنثالبي (ΔH) أو حرارة التفاعل عند الضغط الثابت (q_p) تعتمد على القيمة الابتدائية للإنثالبي (H_1) (المحتوى الإنثالبي للمواد المتفاعلة) وعلى القيمة النهائية للإنثالبي (H_2) (المحتوى الإنثالبي للمواد الناتجة) ، حيث يمكن التعبير عن التغير في حرارة التفاعل عند الضغط الثابت أو التغير في الإنثالبي بالعلاقة:

$$q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

تكون قيمة ΔH موجبة (أكبر من صفر) في حالة التفاعلات الماصة للحرارة وذلك لأن $H_1 < H_2$ بينما تكون قيمة ΔH سالبة (أصغر من صفر) في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة وذلك لأن $H_1 > H_2$.

ويضاف إلى ما سبق ذكره بعض المصطلحات المتعلقة بالطاقة (Energy) الطاقة الكامنة أو طاقة الوضع (Potential Energy) وهي الطاقة المخزونة في الروابط الكيميائية، أما الطاقة الحركية فهي التي تظهر على شكل حرارة، وأثناء التفاعلات الكيميائية تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية وبالعكس، ففي التفاعلات الكيميائية الطاردة للحرارة تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حرارية، هذا يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة التفاعلات المعزولة (كما في العمليات الكاظمة للحرارة) (Adiabatic Process)، أو إلى انتقال الحرارة من النظام إلى المحيط في الأنظمة غير المعزولة (نظام مفتوح) ، ويحدث عكس ذلك في التفاعلات الماصة للحرارة ، حيث تتحول الطاقة الحرارية أو الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة .

ولما كان علم الديناميكا الحرارية يهتم بتغيرات الطاقة المرافقة للتفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية وبشكل خاص تغيرات الطاقة الحرارية التي يمكن قياسها، ولإجراء القياس وللتعبير عن مقدار الطاقة الحرارية المنبعثة أو الممتص أثناء التفاعل الكيميائي أو التغير الفيزيائي، نحتاج إلى أن نتعرف على مصطلحات أخرى، ومن ذلك السعة الحرارية (Heat Capacity)، التي تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة درجة مئوية واحدة.
فوحدة السعة الحرارية هي إذن جول / م° (أو J/C°)، وتعرف الحرارة النوعية (Specific Heat) بأنها السعة الحرارية لكل غرام واحد من المادة، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة، ووحدتها هي جول/جم. م° ($J/g.\ C^{\circ}$) .

السعة الحرارية لمادة معينة = كتلة المادة × الحرارة النوعية للمادة

ولحساب كمية التغير في الطاقة الحرارية لجسم ما، يمكن استخدام السعة الحرارية أو الحرارية النوعية للجسم إذا كان مكوناً من مادة نقية كما يلي:

كمية الحرارة (بالجول) = السعة الحرارية × التغير في درجة الحرارة (م°)

لما كانت السعة الحرارية = الحرارة النوعية × كتلة المادة (جم)
إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أعلاه على الشكل التالي :

كمية الحرارة (بالجول) = الحرارة النوعية × كتلة المادة (جم) × التغير في درجة الحرارة (م°)

وتجدر الإشارة هنا إلى الحرارة النوعية تختلف كثيراً من مادة إلى مادة أخرى وتتغير إلى درجة ما مع تغير درجة الحرارة لمادة ما.

مثال : إذا علمت أن ١٨,٥ جم من معدن معين امتصت كمية من الحرارة مقدارها ١١٧٠ جول وارتفعت درجة حرارتها من ٢٥ م° إلى ٢٩,٥ م° فاحسب الحرارة النوعية لهذا المعدن.

الحل :

كمية الحرارة = الحرارة النوعية × كتلة المعدن × التغير في درجة حرارة المعدن الممتصة من قبل المعدن .

$$\text{الحرارة النوعية} = \frac{\text{كمية الحرارة الممتصة من قبل المعدن}}{\text{كتلة المعدن} \times \text{التغير في درجة الحرارة}}$$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل

$$= \frac{١١٧٠}{18.5\times(25-29.5)}$$

= ٠,٩٣٧ جول / جم . م° $(J/g.\ C^{\circ})$

مثال :

إذا أضفت ٢٥ جم من معدن ما عند درجة حرارة ٩٥ م°إلى ٥٠ جم من الماء عند درجة حرارة ٢٥ م°، فإن درجة حرارة الماء ترتفع إلى ٢٩,٨ م° فإذا علمت أن الحرارة النوعية للماء تساوي ٤,١٨٤ جول/جم م°
فاحسب الحرارة النوعية للمعدن ؟

الحل :

كمية الحرارة المكتسبة من الماء =كمية الحرارة المفقودة من المعدن

لذلك فإن كمية الحرارة المكتسبة من الماء = الحرارة النوعية للماء × التغير في درجة حرارة الماء .

$$= 4.184 \times 50 \times (25 - 29.8)$$

= 1004 جول

كمية الحرارة التي فقدها المعدن = الحرارة النوعية للمعدن × كتلة المعدن × التغير في درجة حرارة المعدن

-1004 = (90 – 29.8) × 25 × الحرارة النوعية للمعدن

الحرارة النوعية للمعدن= $\frac{1004-}{٢٥ \times (29.8 - 90)}$

= 0.667 جول/جم. م°.

3-7: قياس حرارة التفاعل Heat of Reaction Measurement

يجري قياس التغيرات الحرارية بشكل عام أما تحت ضغط ثابت (q_p) أو حجم ثابت (q_v) .

فالتغيرات الحرارية نتيجة تفاعل كيميائي في وسط مائي لا يتضمن استعمال أو تكون مواد غازية تقاس عند ضغط ثابت وذلك باستخدام جهاز قياس السعرات أو الوحدات الحرارية والذي يسمى بالمسعر الحراري أو كالوري ميتر(Calorimeter) ومثل هذا المسعر يمكن أن يستخدم لقياس التغيرات الحرارية لكثير من التفاعلات – مثل تفاعلات الأحماض مع القواعد أو تفاعلات التعادل (Neutralization)، وحيث أن القياسات تجري تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي) فإن التغير في الحرارة q_p يساوي التغير في الإنثالبي ΔH.

$$\Delta H = q_p$$

ولحساب التغير في الحرارة q_p أو ΔH يجب معرفة التغير في درجة حرارة كتلة معلومة من المحلول وكذلك معرفة كمية الحرارة الممتصة من قبل المسعر الحراري والتي يجري تحديدها عادةً قبل إجراء التفاعل وذلك بتسخين المسعر بواسطة كمية معروفة من الحرارة .

مثال :

إذا وضع ٥٠ مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٠,٥ مولاري مع ٥٠ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه ٠,٥ مولاري في مسعر حراري عند ضغط ثابت سعته الحرارية ٣٣٥ جول/ م° . وكانت درجة حرارة المزيج الابتدائية تساوي ٢٢,٥ م°، والنهائية ٢٤,٩ م°فاحسب التغير في نثالبي التفاعل على افتراض أن الكثافة والحرارة النوعية للمحلول تساوي الكثافة والحرارة النوعية للماء .

الحل :

إذا افترضنا ليس هناك تبادل حراري بين المحيط والنظام إذن

حرارة التفاعل تساوي= - (حرارة المحلول + حرارة المسعر)

$$\Delta H = q_p = -(q_{sol} + q_{cal})$$

- حساب الحرارة المكتسبة من قبل المحلول (q_{sol}):

= التغير في درجة الحرارة × الحرارة النوعية × كتلة المحلول

$= (50 + 50) \times 4.184 \times (24.9 - 22.5)$

$= 2.01 \times 10^3$ J (جول)

- حساب الحرارة المكتسبة من قبل المسعر الحراري ($q\ cal$):

= التغير في درجة حرارة المحلول × السعة الحرارية للمسعر

$= 335 \times (24 - 9 - 22\text{-}5)$

$= 804$ J

وبتعويض قيم كل من q_{sol} و q_{cal} في علاقة حرارة التفاعل نحصل على:

$$q_p = -(804 + 2.01 X 103)$$
$$= -2.81kJ$$

ولما كان: $\Delta H = q_p$

$\therefore$ ΔH = التغير في الإنثالبي = 2.81KJ

فالتغيرات الحرارية للتفاعلات التي تتضمن استعمال أو إنتاج غازات – مثل تفاعلات احتراق الوقود – تقاس عند حجم ثابت وذلك باستعمال مسعر مصنوع من الفولاذ القوي (Strong steel) يسمى بالمسعر القنبلة (Bomb Calorimeter)، عند القيام بقياس التغير في الحرارة يغمس المسعر في حجم كبير من الماء، لذا فإن الحرارة المنبعثة أو الممتص من وإلى التفاعل الكيميائي داخل المسعر سوف تنتقل من وإلى الحجم الكبير من الماء.

ولما كانت هذه التفاعلات تجري تحت حجم ثابت ($\Delta V = 0$) ودرجة حرارة ثابتة ($\Delta T = 0$) فإن التغير في الطاقة (ΔE) يساوي كمية الحرارة (q_v) وذلك لعدم وقوع أو انجاز شغل (work) من قبل النظام (التفاعل الكيميائي) على المحيط الخارجي .

$$\Delta E = q_v$$

بالنسبة للتفاعلات الباعثة للحرارة:

كمية الحرارة المفقودة من قبل التفاعل = كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر القنبلة + كمية الحرارة المكتسبة من قبل الماء

مع العلم أن كمية الحرارة المكتسبة من قبل المسعر القنبلة تساوي المكافئ المائي (Water equivalent) للمسعر ، المقصود بالمكافئ المائي هو كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة التي يتطلبها المسعر لكي ترتفع درجة حرارته بمقدار درجة واحدة ، حيث يحدد المكافئ للمسعر وذلك بتسخين المسعر بواسطة كمية من الحرارة المعلومة ومن ثم قياس الارتفاع في درجة حرارة المسعر .

لتوضيح مفهوم المكافئ المائي للمسعر دعنا نفترض أن حرق ١ جم من مركب معين ينتج أو يحرر طاقة مقدارها ٩,٥٩٨ كيلو جول وهذه الكمية من الطاقة الحرارية تسبب بارتفاع درجة حرارة المسعر ودرجة حرارة الحجم الكبير من الماء المغموس فيه المسعر بمقدار ٠,٦٢٩ م° .

الحرارة المكتسبة من قبل المسعر (q v) = الحرارة المنبعثة من قبل المادة المتفاعلة - الحرارة المكتسبة من قبل الماء

$$q_v = 9598 - (3000 \times 4.184 \times 0.629)$$
$$= 9598 - 7895$$
$$= 1703 \text{ J or } 1.703 \text{ K J}$$

١ جم من الماء × ١ م°	×	الحرارة المكتسبة من قبل المسعر	=	المكافئ المائي للمسعر
الحرارة النوعية للماء		التغير في درجة الحرارة		

١ × ١	×	١٧٠٣	=
4.184		0.629	

$= 647 \quad g \quad H_2O$

إذن المكافئ للمسعر يساوي ٦٤٦ جم . هـذا يعني أن كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة المسعر درجة مئوية واحد هي نفس كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة ٦٤٧ جم من الماء درجة مئوية واحدة .

مثال : إذا احترق ١,٤٣٥ جم من مركب النفثالين $C_{10}H_8$ في مسعر القنبلة عند حجم ثابت يحتوي على ٢٠٠٠ جم من الماء فإن درجة الحرارة ترتفع من ٢٠ م° إلى ٢٦ م° فإذا علمت أن السعة الحرارية للمسعر تساوي ١,٨ كيلو جول / مْ فاحسب الحرارة المنبعثة نتيجة الاحتراق .

الحل : (آ)

- تحسب الحرارة المكتسبة من قبل الماء (q_w أو $q_{الماء}$) باستخدام العلاقة :

التغير في درجة الحرارة × كتلة الماء × الحرارة النوعية للماء = q_w

$= 4.184 \times 2000 \times (26 - 20)$

$= 50.21 \text{ k J.}$

- ثم تحسب الحرارة المكتسبة من قبل المسعر باستخدام العلاقة :

التغير في درجة الحرارة × السعة الحرارية للمسعر = q_{cal} = الحرارة المكتسبة من قبل المسعر

$= 1.8 \times (26 - 20)$

$= 10.8 \text{ K J}$

إذن الحرارة المكتسبة من قبل الماء والمسعر تساوي :

$= 50.21 + 10.8$

$= 61 \text{ KJ}$

الحرارة المكتسبة من قبل المسعر والماء = الحرارة المنبعثة ولكن تختلف عنها بالاشارة أي أن

$q_v = -61KJ$ (كيلوجول)

4-7 : إنثالبي التفاعل القياسي Standard Enthalpy of Reaction

يسمى التغير في الإنثالبي لتفاعل كيميائي ما بإنثالبي التفاعل ويرمز له بـ(ΔHاو للتفاعل ΔH)وهو يساوي حرارة التفاعل المنبعثة أو الممتصة عند الضغط الثابت وغالباً ما تكتب قيم إنثالبي التفاعل ضمن المعادلة الكيميائية الموزونة وتسمى هذا النوع من المعادلات بمعادلات الكيمياء الحرارية (Thermochemical Equations).

$$\frac{1}{2} H_{2\,(g)} + \frac{1}{2} Br_{2\,(L)} \longrightarrow HBr \qquad \Delta H_R = -36.4\ KJ$$

$$2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2(g)} \qquad \Delta H_R = +1367\ KJ$$

سؤال: أي التفاعلين أعلاه طارد للحرارة و أيهما ماص للحرارة ؟كيف توصلت إلى هذه الإجابة ؟

كما ذكرنا سابقاً أن ΔH تعتمد على درجة الحرارة والضغط وطور المادة (سائل ، صلب ، غازي) ، فحرارة تكون الماء في الطور السائل تساوي - ٢٣٨ كيلو جول / مول عند درجة ١٠٠ مْ وضغط ١ جو ، لكنها تساوي - ٢٨٦ كيلو جول / مول عند درجة ٢٥ م° وضغط ١ جو .

من أجل مقارنة قيم ΔH_R للتفاعلات المختلفة اتفق الكيميائيون على قياس حرارة التفاعل ومن ثم حساب التغير في الإنثالبي من خلال التفاعلات التي تتضمن مواد في حالتها القياسية (Standard State) ، وتعرف الحالة القياسية للمادة على أنها الحالة النقية لطور المادة الأكثر استقراراً عند ضغط جوي واحد ودرجة حرارة ٢٥ م° (أو ٢٩٨ كلفن ، K) ، يسمى التغير في الإنثالبي المحسوب تحت هذه الظروف بالإنثالبي القياسي ويرمز له بـ ΔH°_R مع العلم أن الرمز ΔH° أكثر استعمالاً من الرمز الآخر . الدائرة الصغيرة في الزاوية اليمنى العليا من الرمز تشير إلى الضغط الجوي الاعتيادي أو القياسي (١ جو).

ومما تجدر الإشارة إليه أن كثيراً من التفاعلات الكيميائية (أو التغيرات الفيزيائية) لا تحدث حقيقة عند ٢٥ م° أو ٢٩٨ كلفن ولكن قد تحدث عند درجات حرارة أعلى أو أقل من ٢٥ م° ، لذلك فإن تغيرات الإنثالبي القياسي لمثل هذه التفاعلات تختلف عن قيم التغيرات في الإنثالبي المقاسة عند ظروف غير الظروف القياسية .

5-7 : إنثالبي التكوين المولي القياسي Standard Molar Enthalpy of Formation

يُعرف إنثالبي التكوين المولي القياسي ΔH°_f [أو تكوين ΔH°] على أنه التغير في الإنثالبي (أو حرارة التفاعل) عندما يتكون مول واحد من مادة ما من عناصرها الأولية في حالتها القياسية ، غالباً ما يسمى بحرارة التكوين المولية القياسية أو بشكل مختصر بحرارة التكوين (Heat of Formation).

مثال:

تحضير مول واحد من الماء في الطور السائل من تفاعل مول واحد من غاز الهيدروجين النقي مع نصف مول من غاز الأوكسجين النقي (الأطوار الأكثر استقراراً لعنصري الهيدروجين والأكسجين).

عند الضغط الجوي الاعتيادي ودرجة الحرارة ٢٥ م°فإن التغير في الإنثالبي المصاحب لهذا التفاعل يسمى بإنثالبي التكوين المولي القياسي لمركب الماء في الطور السائل .

$$H_{2\,(g)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2O_{\,(L)} + 283KJ \text{ or } \Delta H^{\circ}_R = \Delta H_f^{\circ} = -\,283K$$

قد لا تعبر المعادلة الكيميائية الموزونة لتكوين مركب من عناصره في الحالة القياسية بشكل مباشر عن ΔH_f°

$$H_{2\,(g)} + Br_{2\,(L)} \longrightarrow 2HBr_{\,(g)} + 72.8KJ \text{ or } \Delta H^{\circ}_R = -\,72.8K$$

على الرغم من أن المركب $HBr_{(g)}$ قد حضر – وفقاً للمعادلة أعلاه – من العناصر المكونة له وفي حالتها القياسية إلا إن التغير في الإنثالبي المصاحب للتفاعل أعلاه اعتبر ΔH°_R وليس ΔH_f°، السبب هو أن التغير في الإنثالبي أعلاه يصاحب تكوين مولين من $HBr_{(g)}$ وليس إلى تكوين مول واحد من المادة وهو ما ينص عليه تعريف ΔH_f°.

على كل حال يمكننا معرفة ΔH_f° للتفاعل أعلاه من خلال تقسيم المعادلة أعلاه على اثنين حيث نحصل على:

$$\tfrac{1}{2}\, H_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\, Br_{2(L)} \longrightarrow HBr_{(g)} + 36.4KJ \text{ or } \Delta H_f^{\circ} = 36.4KJ$$

ويمكن استعمال قيم حرارة التكوين القياسية لحساب الإنثالبي القياسي لكثير من التفاعلات وذلك حسب العلاقة التالية:

إنثالبي التفاعل القياسي	=	إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد الناتجة	–	إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد المتفاعلة

$$\Delta H^{\circ}_{R} = \Delta H_f^{\circ} \text{(للمواد الناتجة)} - \Delta H_f^{\circ} \text{(للمواد المتفاعلة)}$$

إنثالبي التكوين القياسي للعناصر في حالتها القياسية يساوي صفراً، وعليه فإن إنثالبي التكوين القياسي للأوكسجين و الهيدروجين والنتروجين في حالتها الغازية تساوي صفراً، أما عنصر البروم مثلاً فيوجد على شكل سائل في حالته القياسية ، لذا فحرارة التكوين القياسية لسائل البروم تساوي صفر . أما حرارة التكوين القياسية للبروم الغاز فلا تساوي صفراً.

مثال: احسب ΔH°_{R} عند درجة حرارة ٢٥ م° للتفاعل التالي

$$2NaHCO_{3(s)} \longrightarrow Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

مع العلم أن إنثالبي التكوين المولي القياسي للمواد الناتجة والمتفاعلة

$$NaHCO_{3(s)} = -947.7 \text{ KJ mo1}^{-1}$$
$$Na_2CO_{3(s)} = -1131 \text{ KJ mol}^{-1}$$
$$H_2O_{(g)} = -242 \text{ K J mol}^{-1}$$
$$CO_{2(g)} = -394 \text{ KJ mol}^{-1}$$

الحل :

$$\Delta H^{\circ}_{R} = \Delta H_f^{\circ} \text{(للمواد الناتجة)} - \Delta H_f^{\circ} \text{(للمواد المتفاعلة)}$$

$$= \Delta H^{\circ}_{f[Na_2CO_{3(s)}]} + \Delta H^{\circ}_{f[H_2O_{(g)}]} + \Delta H^{\circ}_{f[CO_{2(g)}]} - 2\,\Delta H^{\circ}_{f[NaHCO_{3(s)}]}$$

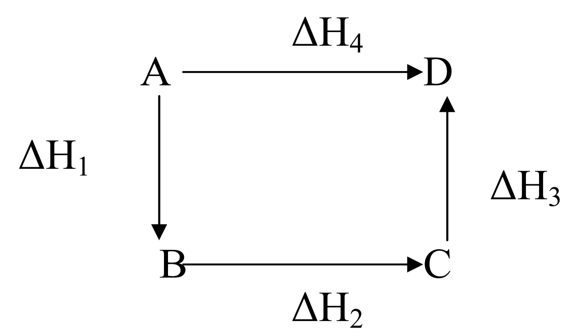
بالتعويض في العلاقة أعلاه

$$= (-1131) + (-242) + (-394) - 2(-947.7)$$

$$\Delta H^{\circ}_{R} = +\ 128.4 \text{ KJ}$$

6-7: قانون هس Hess Law

ينص قانون هس(أو قانون جمع حرارات التفاعل) على أن { التغير في الإنثالبي لتفاعل كيميائي معين يساوي قيمة ثابتة سواء حدث التفاعل مباشرة (خطوة واحدة) أو بصورة غير مباشرة (عدة خطوات)، وهذا يتوافق مع حقيقة كون التغير في الإنثالبي داله حاله أي أن قيمتها لا تعتمد على المسار (Pathway) الذي يسلكه التفاعل . فمثلاً إذا تكون المركب (D) من المركب (A) مباشرة أو تكون نفس المركب(D) من نفس المركب (A) ولكن عبر خطوات يتكون خلالها مركبات وسطية (B) و (C) ، ويمكن توضيح التفاعلات هذه بالمخطط التالي:



يلاحظ من الشكل أنΔH_4 تمثل التغير في الإنثالبي للتفاعل المباشر الذي يؤدي إلى تكوين المركب (D) بخطوه واحدة من المركب (A) أما ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 فتمثل التغير في الإنثالبي لثلاث تفاعلات تقود بالنهاية إلى تكوين المركب (D) من المركب (A) ، لذا وحسب قانون هس تكون H_4 تساوي حاصل جمع ΔH_3 , ΔH_2 , ΔH_3.

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

تكمن أهمية قانون هس في أنه يمكننا من حساب التغير في الإنثالبي لتفاعلات لا يمكن إجراؤها في المختبر ، لصعوبة إجرائها ، أو لكونها غير تلقائية أو لأنها تحدث ببطء بالغ أو لأنها تعطي نواتج جانبية أو لكونها تفاعلات خطرة كما في حالة تفاعلات المواد المشعة .

فمن الصعب على سبيل المثال قياس التغير في الإنثالبي المصاحب لتكوين أول أوكسيد الكربون (CO) عملياً من عناصره الأولية الكربون والأوكسجين .

(١) C (كرفايت) $+ \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H_1 = 0$

حيث أنه يستحيل حرق الكربون في جو من الأوكسجين دون أن يتكون غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 بالإضافة إلى غاز أول أوكسيد الكربون (غاز مميت) ،لذا يحسب التغير في الإنثالبي

المصاحب لتكوين $CO_{(g)}$ بشكل غير مباشر وذلك من خلال حساب التغير في الإنثالبي لعدد من التفاعلات الأخرى التي تشترك فيما بينها بوجود أول أوكسيد الكربون وعناصره الأولية ، وكما هو موضح في الأمثلة التالية :

$$(2)\quad CO + \tfrac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_2 = -283.0\ KJ$$

$$(3)\quad C\ (\text{كرفايت}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_3 = -393.5\ KJ$$

حتى نجد ΔH_1 هناك طريقتان أو أسلوبان.

أولاً : ان تتعامل تعاملاً جبرياً مع المعادلة (٢) و (٣) للحصول على المعادلة (١) و ΔH_1 ، وهذا يتم على النحو التالي :

(أ) عكس المعادلة رقم (٢) حيث نحصل على معادلة رقم (٤).

$$(4)\quad CO_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2\,(g)} \qquad \Delta H_2 = +283.0\ KJ$$

(ب) جمع المعادلة رقم (٤) مع المعادلة رقم (٣)

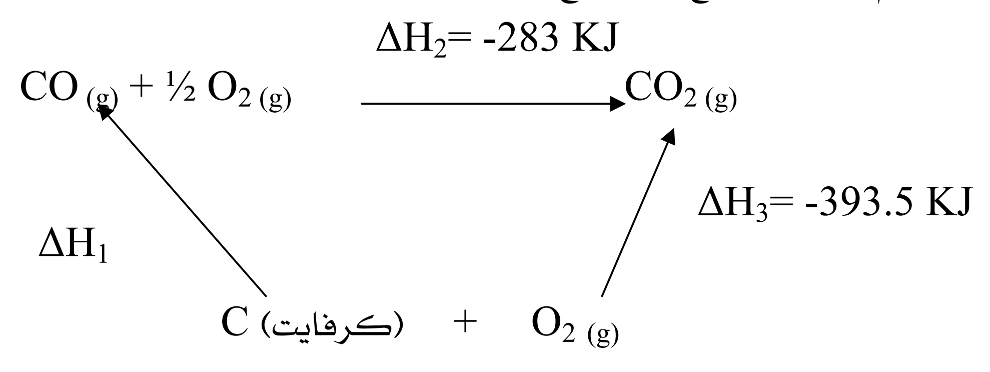
$$(3)\quad C\ (\text{كرفايت}) + O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H_3 = -393.5\ KJ$$

$$(4)\quad CO_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2\,(g)} \qquad \Delta H_4 = +283.0\ KJ$$

$$C\ (\text{كرفايت}) + \tfrac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.5\ KJ$$

لاحظ المعادلة الناتجة عن جمع المعادلتين ٣ و ٤ هي نفسها المعادلة رقم (١) ، لذا فإن ΔH لهذه المعادلة يساوي ΔH_1.

ثانياً : رسم مخطط يجمع بين جميع المعادلات (التفاعلات الكيميائية) .



يلاحظ من اتجاه الأسهم في المخطط أن

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$$

إعادة ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$$

وبتعويض قيم ΔH_2 و ΔH_3 في العلاقة أعلاه نحصل على

$$\Delta H_1 = -393.5 - (-283.0)$$
$$= -393.5 + 283.0$$
$$\Delta H_1 = -110.5 \text{ KJ}$$

وهذا يعني أن التغير في الإنثالبي المرافق لتكوين $CO_{(g)}$ من عناصره الكربون والأوكسجين يساوي – ١١٠،٥ كيلو جول وهو تفاعل طارد للحرارة، بالإضافة إلى ذلك فإن ΔH_1 تساوي التغير في الإنثالبي لتكوين مول من $CO_{(g)}$ أو $\Delta H_{f(CO(g))}$.

من التطبيقات المهمة لقانون هس هو حساب التغير في الإنثالبي القياسي لتفاعل (ΔH°_R) معين وذلك باستخدام قيم ΔH°_f للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة والمرتبة في جداول متوفرة في معظم المراجع العلمية التي تبحث في هذا الموضوع .

يمكننا توضيح ذلك من خلال المثال التالي :

استخدام المعلومات التالية :

(1) $3H_2 + ½\ O_2 + 2C_{(كرفايت)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)}$ 　 $\Delta H^\circ_f = -277.7\ KJ$

(2) $2C_{(كرفايت)} + 2H_{2\ (g)} \longrightarrow C_2H_{4\ (g)}$ 　 $\Delta H^\circ_f = 52.3\ KJ$

(3) $H_2 + ½\ O_{2\ (g)} \longrightarrow H_2O_{(L)}$ 　 $\Delta H^\circ_f = -285.8\ KJ$

لحساب التغير في الإنثالبي القياسي للتفاعل (ΔH°_R)

$$C_2H_{4\ (g)} + H_2O_{(L)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(L)}$$

الحل : سبق أن ذكرنا العلاقة التي تجمع بين ΔH°_f و ΔH°_R وهي

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{f\ (\text{للمواد الناتجة})} - \Delta H^\circ_{f\ (\text{للمواد المتفاعلة})}$$

$$= \Delta H^\circ_{f\,(C_2H_5OH_{(L)})} - \Delta H^\circ_{f\,(C_2H_{4(g)})} + \Delta H^\circ_{f\,(H_2O_{(L)})}$$

وبتعويض قيم ΔH°_f المتوفرة لدينا من معادلات التفاعلات ١ ، ٢ ، ٢ نحصل على:

$= -277.7 – [\ 52.3 + (-285.8)]$

$= -277.7 - [\ -233.5]$

$= -277.7 + \ -233.5$

$\Delta H^\circ_R = -44.2\ KJ$

7-7 : طاقة و إنثالبي الرابط الكيميائي Energy and Enthalpy of Chemical Bond

تعرف طاقة الرابط الكيميائي (E) بأنها كمية الطاقة الممتصة واللازمة لتكسير مول واحد من الروابط التساهمية بين ذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية.

فمثلاً الطاقة اللازمة لكسر الرابط التساهمي بين ذرتي الهيدروجين في جزيء الهيدروجين الغازي تساوي ٤٣٦ كيلو جول لكل مول (أو كيلو جول/ مول).

$$H_{2\,(g)}\ [\text{ or } H\text{-}H_{(g)}\ ] + 436\text{ KJ} \longrightarrow 2\,H_{(g)}$$

وطاقة الرابط المزدوج بين ذرتي الأوكسجين في جزيء الأوكسجين تساوي ٤٩٨ كيلو جول/مول.

$$O_{2(g)}\ [\text{ or } O = O_{(g)}\ ] + 498\text{ KJ} \longrightarrow 2O_{(g)}$$

وعليه فإن ٤٣٦ كيلو جول / مول و ٤٩٨ كيلو جول / مول هما طاقة الرابط المفرد $H\text{-}H_{(g)}$ وطاقة الرابط المزدوج $O = O_{(g)}$ على التوالي .

على كل حال – فإن التعريف الدقيق لطاقة الرابط (E) ينص على أنه التغير في الطاقة الداخلية (ΔE) المصاحب لتكسير مول واحد من الروابط التساهمية بين ذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية .

$$\Delta E = \Delta H + P\Delta V$$

وبما أن قيمة الشغل ($W=P\Delta V$) صغيرة جداً بالنسبة لقيمة ΔE المصاحبة لتكسر الرابط الكيميائي ، فإنه يمكن القول أن الشغل ($P\Delta V$) يساوي صفراً ، وعليه فإن طاقة الرابط الكيميائي تساوي التغيير في الإنثالبي (ΔH) المصاحب لتكسر مول واحد من الرابط التساهمي بين الذرتين في جزيء غازي وتكوين ذرات في الحالة الغازية ، علماً أن التغير في الإنثالبي يسمى إنثالبي الرابط.

$$\Delta E = \Delta H$$

لذلك يمكن إعادة كتابة معادلات تكسر جزيئة الهيدروجين و جزيئة الأوكسجين بالشكل المتعارف عليه في موضوع ديناميكا الحرارية الكيميائية.

$$H_{2\,(g)} \longrightarrow 2\,H_{(g)} \qquad \Delta H_{H-H} = +\,436\ kJ$$

$$O_{2\,(g)} \longrightarrow 2\,H_{(g)} \qquad \Delta H_{O=O} = +\,498\ kJ$$

من خلال نظره تحليلية للمعادلتين أعلاه مع تذكر تعريف إنثالبي التكوين المولي القياسي يمكننا بسرعة أن ندرك أن حاصل قسمة قيمة إنثالبي الرابط الكيميائي في المعادلات أعلاه على ٢ نحصل على إنثالبي التكوين المولي القياسي لعنصري الهيدروجين والأوكسجين في الحالة الغازية .

$$\Delta H^{\circ}_{f\,[O_{(g)}]} = +498 \div 2 = +\,249\ KJ \backslash mol$$
$$\Delta H^{\circ}_{f\,[H_{(g)}]} = +436 \div 2 = +\,218\ KJ \backslash mol$$

فيما يلي قيم إنثالبي التكوين المولي القياسي لبعض العناصر في حالتها الغازية الذرية

ΔH°_{f} KJ \ mol	العنصر	ΔH°_{f} KJ \ mol	العنصر
٢١٨	H	79.1	F
١٦١	Li	١٠٨	Na
٥٥٥	B	٤٥٤	Si
٧١٥	C	١٢١	Cl
٤٧٣	N	١١٢	Br
٢٤٩	O	١٠٧	I

ويجب التنبه إلى أن قيم إنثالبي الرابط في الجدول أدناه هي في الواقع متوسط حسابي لقيم الرابط عندما توجد في أكثر من مركب – مثلاً الرابط C - H في جزيئة الميثان (CH_4) وفي جزيئية الاثيان (C_2H_6) فطاقة الرابط تختلف من مركب لآخر، وتختلف في المركب الواحد بين موقع و موقع آخر، يمكن ملاحظة ذلك من دراسة إنثالبي الرابط للتفكك التدريجي لجزيئة غاز الميثان (CH_4).

$$(1)\quad CH_{4(g)} \longrightarrow CH_{3(g)} + H_{(g)} \qquad \Delta\ H_1 = 427\ KJ/mol$$

$$(2)\quad CH_{3(g)} \longrightarrow CH_{2(g)} + H_{(g)} \qquad \Delta\ H_2 = 439\ KJ/mol$$

$$(3)\quad CH_{2(g)} \longrightarrow CH_{(g)} + H_{(g)} \qquad \Delta\ H_3 = 452KJ/mol$$

$$(4)\quad CH_{(g)} \longrightarrow C_{(g)} + H_{(g)} \qquad \Delta\ H_4 = 347\ KJ/mol$$

بجمع المعادلات أعلاه نحصل

$$CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(g)} + 4H_{(g)} \qquad \Delta H_R = 1665\ KJ/mol$$

أي أن

$$\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

ولما كانت جميع روابط C – H في جزيء الميثان متماثلة في الطول والقوة فإن

$$\Delta H_{C-H} = \frac{١٦٦٥}{٤}$$

$$= 416\ KJ/mol$$

الجدول أدناه يتضمن إنثالبي بعض الروابط .

الرابط	انثالي الرابط (كيلو جول / مول)	الرابط	انثالي الرابط (كيلو جول / مول)
C-O	٣٥٦	H-C	٤١٥
C=O	٧٢٤	H-O	٤٦٣
C-N	٢٩٢	H-N	٣٩١
C=N	٦١٩	H-F	٥٦٣
C ≡ N	٨٧٩	H-Cl	٤٣٢
C-C	٣٤٨	H-Br	٣٦٦
C=C	٦٠٧	H-I	٢٩٩
C ≡ C	٨٣٣	H-S	٣٦٣
N-O	٢٠١	F-O	١٩٠
H-H	٤٣٦	F-F	١٥٥

ومما هو جدير بالذكر أن قوة الرابط الكيميائي تزداد بازدياد إنثالبي الرابط.

لما كانت التفاعلات الكيميائية تتضمن كسر وتكوين روابط كيميائي فمن الممكن أذن استخدم إنثالبي الروابط المتكسرة والمتكونة في حساب إنثالبي التفاعلات التي تتضمن مواد متفاعلة ومواد ناتجة في الطور الغازي فقط وحسب العلاقة أدناه والتي هي حالة خاصة من قانون هس.

$$\Delta H^{\circ}_{R} = \Delta H^{\circ}_{\text{reactants in the gas phase}} - \Delta H^{\circ}_{\text{products in the gas phase}}$$

أو

للمواد الناتجة في الطور الغازي ΔH° - للمواد المتفاعلة في الطور الغازي ΔH° = للتفاعل ΔH°

يتبين من العلاقة أعلاه أن التغير في إنثالبي تفاعل ما تساوي الإنثالبي أو الطاقة المطلوبة لتكسير جميع روابط المواد المتفاعلة الغازية مطروحاً منها الطاقة أو الإنثالبي اللازمة لتكوين جميع روابط المواد الناتجة في الطور الغازي علماً أن قيم إنثالبي تكسير الروابط تكون موجبه دائماً.

مثال :

استخدم إنثالبي الروابط أدناه لحساب التغير في إنثالبي التفاعل القياسي التالي عند درجة ٢٩٨ كلفن.

$$Br_{2(g)} + 3F_{2(g)} \longrightarrow 2BrF_{3(g)}$$

ΔH°_{F-F} = ١٥٩ كيلو جول/مول ، ΔH°_{Br-Br} = ١٩٢ كيلو جول/ مول،

ΔH°_{Br-F} =196 كيلو جول/مول

الحل :

$$\Delta H^{\circ}_{R} = (\Delta H^{\circ}_{Br-Br} + 3\ \Delta H^{\circ}_{F-F}) - \Delta H^{0}_{(Br-F)}$$
$$= [192 + 3(159)] - (197)$$
$$= [192 + 477] - 1182$$
$$= -513\ KJ$$

سؤال : ما الفرق بين وحدة إنثالبي الرابط ووحدة إنثالبي التفاعل ؟

كما يمكن حساب إنثالبي رابط كيميائي معين إذا كانت إنثالبي التفاعل و إنثالبي الروابط الأخرى معلومة.

مثال :

احسب إنثالبي الرابط المزدوج بين ذرتي غاز الأوكسجين $O = O$ من التفاعل التالي :

$$C_3H_{8(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{R} = -2.05\times10^{3} KJ$$

وطاقات أو إنثالبيات الروابط الأخرى هي $\Delta H_{c=o} = 741$, $\Delta H_{c-c} = 347$

$\Delta H_{c-H} = 414$, $\Delta H_{o-H} = 464$ مع العلم أن وحدة إنثالبي الرابط هي كيلو جول /مول.

$$\Delta H^{\circ}_{R} = [2\ \Delta H_{C-C} + 8\ \Delta H_{C-H} + 5\ \Delta H_{O=O}] - [6\Delta H_{C=O} + 8\Delta H_{O-H}]$$
$$-2.05\times10^{3} = [2(347) + 8(414) + 5\ \Delta H_{O=O}] - [6(741) + 8(464)]$$

بعد عملية اعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على :

$$5\ \Delta H_{O=O} = 694 + 3.31\times10^{3} - 4.45\times10^{3} - 3.7\times10^{3} - 2.05\times10^{3}$$

$$= 2.11 \times 10^3$$
$$\Delta H_{O=O} = 2.11 \times 10^3$$
$$= 422\ KJ/mol$$ (كيلو جول\مول)

8-7: الإنتروبي Entropy

كما أشرنا في بداية هذا الفصل أن من أهداف علم الديناميكا الحرارية هو معرفة إمكانية حدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية بشكل تلقائي ، يقصد بتلقائية التغيرات قابلية هذه التغيرات على الحدوث بشكل ذاتي دون تأثير من العوامل الخارجية .

قد علمنا من خلال ما تقدم من هذا الفصل أن هناك تغيرات في المحتوى الطاقي للنظام ترافق حدوث التغيرات الفيزيائية والكيميائية ، معرفة نوع التغير في طاقة النظام [$0 > \Delta H > 0$] يساعد كثيراً في معرفة إمكانية حدوث التغير بشكل تلقائي ، حيث تميل التغيرات التلقائية غالباً إلى فقدان الطاقة للوصول إلى حالة أكثر استقراراً ، لكن انخفاض الطاقة (أو ΔH = كمية سالبة) التي ترافق بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية لا يعني دائماً أنه من المؤكد حدوث التغير بشكل تلقائي ، حيث إن هناك عدداً كبيراً من التغيرات الفيزيائية والكيميائية التلقائية يرافقها امتصاص حرارة [ΔH= كمية موجبه] أو عدم حدوث تغير في المحتوى الطاقي الداخلي [ΔH = صفر] من الأمثلة على ذلك :

١ - تمدد غاز مثالي في فراغ أي عندما ينعدم الضغط الخارجي المعاكس للتمدد ،يعتبر عملية تلقائية. حيث إن كل من q , W, ΔE ,ΔH يساوي صفراً أي ليس هناك تغير بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية لهذه الكميات .

٢ - إذابة نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) في الماء عملية تلقائية يرافقها امتصاص حرارة (ΔH= كمية موجبة) .

٣ - التفكك التلقائي لخامس أوكسيد النيتروجين إلى غاز ثاني أوكسيد النيتروجين وغاز الأوكسجين يرافقه امتصاص طاقة (ΔH = كمية موجبة) .

$$N_2O_{5(s)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} + \tfrac{1}{2}\ O_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_R = 109\ KJ$$

ولا شك في أن البعض سيسأل : لماذا كانت جميع التغيرات أعلاه تلقائية في حين أن التغير في الإنثالبي كان موجباً أو صفراً ؟

للإجابة على هذا التساؤل لا بد من معرفة ما هو الشيء المشترك بين جميع هذه التغيرات ؟
الجواب: إن الشيء المشترك بين جميع هذه التغيرات هو ازدياد حالة عدم الانتظام أو العشوائية.

فعند تمدد الغاز تبتعد جسيماته عن بعضها ، فيقل ترتيبها أو انتظامها كذلك فعند إذابة الأملاح (مثل نترات الأمونيوم) تزداد العشوائية ، فقبل الإذابة كانت أيونات المذاب أو جزيئاته مرتبة وكذلك جزيئات المذيب ، أما في المحلول – فإن اختلاط أيونات المذاب أو جزيئاته مع جزيءات المذيب يزيد من حالة العشوائية أو عدم الانتظام ،أما في الحالة الثالثة أعلاه فالمادة المتفككة N_2O_5 الموجودة في الطور الصلب ذي الانتظام العالي و الحيز قد تفككة إلى نواتج غازية ذوات حركة مستمرة وتشغل حيزاً أكبر ، ففي هذا التغير أيضاً تزداد العشوائية ، يمكن القول أن العشوائية تزداد حسب الشكل التالي :

الطور الصلب < الطور السائل < الطور الغازي

ازدياد العشوائية

إذ يمكن أن نستنتج مما جاء أعلاه أن عامل العشوائية أو عدم الانتظام يساهم في تحديد تلقائية التغيرات أو بعبارة أخرى أن ازدياد العشوائية غالباً (ليس دائماً) ما ترافق التغيرات الكيميائية والفيزيائية التلقائية في علم الديناميكا الحرارية تقاس العشوائية بدالة حالة تسمى الإنتروبي (S) تزداد قيمة الإنتروبي بزيادة العشوائية ، وعليه يمكن ترتيب إنتروبي ١طور المادة الثلاث على النحو التالي :

$$S_{(s)} < S_{(L)} < S_{(g)}$$

ازدياد الإنتروبي

التغير في الإنتروبي (ΔS) لتغير أو تحويل ما يعتمد على الحالة البدائية – أي عشوائية المواد المتفاعلة - (S_i) وعلى الحالة النهائية – أي عشوائية المواد الناتجة - (S_f) ولا يعتمد على مسار التغير أو التحول .

التغير في الإنتروبي = إنتروبي المواد الناتجة - إنتروبي المواد المتفاعلة

أو :

$$\Delta S = S_{(f)} - S_{(i)}$$

من الواضح أن ΔS كمية موجبة إذا كانت $S_{(i)} < S_{(f)}$ ، وهذا النوع من التغير (ΔS = كمية موجبة) غالباً (وليس دائماً) يرافق التغيرات التقائية ، هناك عدد من التفاعلات التلقائية التي يكون لها التغير في الإنتروبي كمية سالبة (ΔS = كمية سالبة) – على سبيل المثال :

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(L)} \qquad \Delta S = -$$

يسمى انتروبي مول واحد من المواد النقية المقاس عند ٢٩٨ كلفن (٢٥ مْ) والضغط الجوي الاعتيادي بالإنتروبي القياسي (S°) ، وعليه فإن التغير في الإنتروبي القياسي .

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(f)} - S^\circ_{(i)}$$

أما الإنتروبي المقاس في ظروف غير الظروف القياسية فيسمى بالإنتروبي المطلق (Absloute Entropy) . وحدة قياس الإنتروبي المطلق هي جول / كلفن أما وحدة قياس الإنتروبي القياسية هي جول/كلفن . مول . علماً أن الإنتروبي لا يقاس بوحدة الكيلو جول وذلك لصغر كميته .

مثال : احسب التغير في الإنتروبي ΔS° لتفاعل الهايدرازين (N_2H_4) وحمض البيريوكسيد H_2O_2 لتفاعل الهايدرازين (N_2H_4) وحمض البيروكسيد H_2O_2 . هذا التفاعل يستخدم في دفع الصواريخ معادلة التفاعل الموزونة والإنتروبي القياسي للمواد المتفاعلة والناتجة هي كما موضحة أدناه.

$$N_2H_{4(L)} + 2H_2O_{2(L)} \longrightarrow N_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + \text{Energy}$$

$$S^\circ = 121.2 \quad 109.6 \qquad 191.5 \quad 188.7$$

مع العلم أن S° مقاساً بـ جول /مول . كلفن .

الحل :

$$\Delta S^\circ = [S^\circ N_{2(g)} + 4\, S^\circ H_2O_{(g)}] - [S^\circ N_2H_{4(L)} + 2\, S^\circ H_2O_{(L)}]$$

$$= [191.5 + 4(188.7)] - [121.2 + 2(109.6)]$$

$$= +\, 605.9 \text{ J/K}$$

7 – 9 : طاقة جبس الحرة Gibbs Free Energy

تبين مما تقدم أنه على الرغم من أن زيادة عشوائية النظام (ΔS = كمية موجبة) وانبعاث الحرارة [ΔH = كمية سالبة] من الخواص المفضلة التي تصاحب التغيرات التلقائية الا أن هناك عدداً من التغيرات التلقائية التي يرافقها أما تناقص في كمية العشوائية (ΔS= كمية سالبة) أو امتصاص طاقة [ΔH= كمية موجبة] ، لذلك معرفة التغير في الإنتروبي (موجب أو سالب) بمفرده – أي بمعزل عن التغير في الإنثالبي – أو معرفة التغير في الإنثالبي بمفرده – أي بمعزل عن التغير في الإنتروبي – لا يساعد على تحديد وبشكل دقيق إمكانية حصول التغير بشكل تلقائي أو عكس ذلك .

خلال القرن التاسع عشر تمكن بروفسور الرياضيات والفيزياء جي ولآرد جبس (J. Willard Gibbs) بصياغة علاقة تجمع بين الإنثالبي و الإنتروبي لعملية ما عند درجة حرارة وضغط ثابتين ، تسمى هذه العلاقة بطاقة جبس الحرة – ويرمز لها بالحرف G .

$$G = H - TS$$ " عند ثبوت درجة الحرارة والضغط "

وحيث أن الطاقة الحرة تعتمد على دالتي الحالة الإنتروبي و الإنثالبي فإن الطاقة الحرة هي دالة حالة أيضاً ، وعليه فإن الطاقة الحرة لا تعتمد على مسار التغير أو التحول ولكن تعتمد على الحالة النهائية [المواد الناتجة ، G_p] والحالة البدائية [المواد المتفاعلة ، G_R] للنظام .

$$\Delta G = G_p - G_R$$

لما كان التفاعل التلقائي مصحوباً بانخفاض في الطاقة أو الإنثالبي والتي هي جزء من علاقة الطاقة الحرة فإن تلقائية التفاعل تستلزم أن تكون G_P أقل من G_R أو بعبارة أخرى ΔG تساوي كمية سالبة ، على كل حال – يمكن تلخيص العلاقة بين إشارة كمية ΔG ونوع التفاعل الكيميائية أو التغير الفيزيائي على الشكل التالي

اشارة G	نوع التفاعل (شبوت الضغط ودرجة الحرارة
+	تفاعل لا تلقائي
٠	حالة اتزان حركي
-	تفاعل تلقائي

إضافة إلى ما تقدم يمكن استخدام معادلة جيبس – هيمهوتز (Gibbs-Helmhotlz Equation) لحساب التغير في الطاقة الحرة للنظام عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

أما في حالة استخدام القيم القياسية لكل من التغير في الإنثالبي ΔH° والتغير في الإنتروبي ΔS° فإن التغير في الطاقة الحرة المقاس يسمى بالتغير في الطاقة الحرة القياسية ، وعليه يعاد صياغة المعادلة أعلاه على الشكل التالي :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

هذا ويمكن إيجاد التغير في الطاقة الحرة القياسية لأي تفاعل كيميائي باستخدام قيم طاقات التكوين الحرة القياسية ΔG°_f للمواد المتفاعلة $(\Delta G^{\circ}_f)_R$ وللمواد الناتجة $(\Delta G^{\circ}_f)_p$ بنفس الطريقة التي استخدمناها لحساب تغير الإنثالبي القياسي .

$$\Delta G^{\circ} = \sum n_p (G^{\circ}_f)_p - \sum n_R (G^{\circ}_f)_R$$

حيث أن $\sum$ يعني مجموع المواد و n عدد مولات كل مادة من المواد الناتجة والمتفاعلة .

وأخيراً تعرف طاقة التكوين الحرة القياسية (ΔG°_f) لمركب ما بأنها عبارة عن التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتكوين مول واحد من مركب ما من عناصره الأولية في حالتها القياسية ، وبناءً على هذا التعريف فإن طاقة التكوين الحرة القياسية لأي عنصر في حالته القياسية تساوي صفراً .

مثال : غاز النيتروجين وغاز الأوكسجين تشكلان ٩٩٪ من المكونات الجزيئية للهواء الذي يمكن وصفه بالهواء النقي (Reasonably Unpolluated Air) .

احسب ΔG° للتفاعل التالي عند درجة ٢٩٨ كلفن مع العلم أن $\Delta G_{f(NO)(g)}$ تساوي ٨٦,٥٧ كيلو جول / مول .

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$$

هل التفاعل تحت ظروف القياسية تفاعل تلقائي ؟

الحل :

$$\Delta G^\circ = 2\,\Delta G^\circ_{f(NO)(g)} - [\Delta G^\circ_{f(N_2)(g)} - \Delta G^\circ_{f(O_2)(g)}]$$
$$= [2(86.57) - [0 + 0\,]$$
$$= +\,173.1\ KJ$$

بسبب ΔG° كمية موجبة فإن التفاعل غير تلقائي عند درجة حرارة ٢٩٨ كلفن وظروف قياسية .

ملاحظة : تلقائية التفاعل لا تعني بالضرورة أن التفاعل يحدث بسرعة يمكن ملاحظتها .

مثال : احسب ΔG°_f لغاز ثاني أوكسيد الكربون والذي يتم تحضيره حسب المعادلة التالية :

$C_{(S)}$(كرفايت) + $O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)}$ $\Delta H^0_f = -394\ KJ/mol$

مع العلم أن قيم الإنتروبي القياسي لغاز الأوكسجين = ٢٠٥,٠ وللكربون الصلب = ٥,٦٩ ولغاز ثاني أوكسيد الكربون = ٢١٦,٦ وحدة قياس الإنتروبي هي جول/مول . كلفن .

الحل : نحسب أولاً التغير في الإنتروبي القياسي ΔS للتفاعل ، وهذا يساوي ΔS°_f لغاز ثاني أوكسيد الكربون في هذه الحالة .

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{f(CO_2)g} = [S^\circ_{CO_2(g)} - (S^\circ_{C(s)} + S^\circ_{O_2(g)})]$$
$$= 213.6 - (\,5.96 + 205)$$
$$= 2.9\ J\,/\,mol.k$$

نحسب ΔG°_{f} لغاز ثاني أوكسيد الكاربون من خلال استخدام العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ}_{f(CO_2)g} = \Delta H^{\circ}_{f(CO_2)g} - T\,\Delta S_{(CO_2)g}$$

قبل تعويض القيم العددية في العلاقة أعلاه يجب تحويل قيمة الإنتروبي القياسي من وحدة جول / مول . كلفن إلى وحدة الكيلو جول / مول . كلفن وذلك لأن وحدة الإنثالبي القياسي مقاسه بالكيلو جول / مول .

يتم التحويل بقسمة قيمة الإنتروبي القياسي أعلاه على ١٠٠٠ .

$$\Delta G^{\circ}_{f(CO_2)g} = -394 - [298\ (0.0029)]$$
$$= -394.86\ K\,J / mol$$

أسئلة :

س١ : عرف كلاً مما يلي : دالة الحالة ، الإنثالبي ، الإنتروبي ، التفاعل التلقائي ، قانون هس ، النظام ، طاقة الرابط، المسعر القنبلة .

س٢: ما الفرق بين ΔH, ΔH° ؟

س٣: عند أي شرط تصبح حرارة التفاعل (q) مساوية للتغير في الإنثالبي (ΔH) لنفس التفاعل ؟

س٤: اشرح ما تعنيه المعادلة الكيميائية الحرارية التالية :

$$PbO_{(S,Yellow)} + CO_{(g)} \longrightarrow Pb_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{R} = -65.7 KJ$$

س ٥: هل يمكن استخدام التفاعل التالي لحساب إنثالبي التكوين للميثان في الحالة الغازية .

$$C_{(g)} + 4H_{(g)} \longrightarrow CH_{4\ (g)}$$

إذا كانت الإجابة بنعم أو لا فاشرح السبب ؟

س ٦: اكتب معادلات كيميائية موزونة تكون لها قيمة ΔH^0_R مساوية لقيمة ΔH^0_f لكل من المركبات التالية .

- بروميد الهيدروجين [$HBr_{(g)}$]
- ثاني أوكسيد النتروجين [$NO_{2(g)}$]
- إشلين [$C_2H_{4(g)}$]
- يوديد الكالسيوم [$CaI_{2(s)}$]

س ٧: عندما حدث تفاعل كيميائية ما في مسعر سعته الحرارية ٥٦,٠ كيلو جول / ارتفعت درجة حرارة المسعر ١,١٢ م°، احسب التغير في الطاقة الحرارية للنظام (q) .

س ٨: احسب كمية الحرارة بالكيلو جول اللازمة لرفع درجة حرارة (٥٥,٥ جم) من معدن الألمنيوم من ٢٢,٢ م° إلى ٥٠,٥ م° إذا علمت أن الحرارة النوعية للألمنيوم تساوي ٠,٨٩٥ جول /جم م°.

س ٩: لماذا يجب أن تحدد السعة الحرارية للمسعر عند قياس حرارة التفاعل ؟

س١٠: شريط من المغنيسيوم كتلته ١,٢٢ جم أذيب في ١٠٠ مل من حمض الهيدروكلوريك الذي تركيزه ٦,٠٢ مولاري وكثافته النسبية ١,١ . درجة حرارة الحمض الابتدائية ٢٣,٠ م° ، حرارة المحول ارتفعت الى ٤٥,٥ م°، السعة الحرارية للمسعر الذي حصل فيه التفاعل ٥٦٢ جول/ م°.

احسب التغير في الإنثالبي (ΔH) لكل مول يستهلك من المغنيسيوم تحت ظروف التجربة ، افترض أن الحرارة النوعية للمحلول النهائي تساوي الحرارة النوعية للماء ٤,١٨ جول/جم م°.

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{aq} \longrightarrow MgCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

س ١١: إذا كانت لديك التفاعلات التالية مع قيم ΔH°_R.

$$C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 3H_2O_{(L)} + 2CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H^\circ_R = -1367\ KJ$$

$$C_2H_{4\,(G)} + 3O_{2\,(g)} \longrightarrow 2CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(L)} \qquad \Delta H^\circ_R = -1411$$

فاحسب ΔH°_R للتفاعل التالي.

$$C_2H_{4(g)} + H_2O_{(c)} \longrightarrow C_2H_2OH_{(L)}$$

س ١٢: حدد إشارة التغير في ΔS° (بدون حسابها) للتفاعلات التالية :

$$2H_{2(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O(g)$$

$$CaO_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow 2NH_{3(g)} + CaCl_2(s)$$

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O$$

$$Cl_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2ClF_{(g)}$$

س ١٣: احسب ΔH°_f للمركب $HPO_{3(s)}$ عند ٢٥ م° من المعلومات التالية .

ΔH°_f للمركب $P_4O_{10(s)}$ تساوي ٢٩٨٤ - كيلو جول / مول .

ΔH°_f للمركب $HNO_{3(L)}$ تساوي ١٧٤,١ - كيلو جول / مول .

ΔH°_f للمركب $N_2O_{5(g)}$ تساوي ١١,٠ كيلو جول / مول .

س ١٤: شعيرت عنصر التنكستن (W) الذي يستخدم في المصباح الكهربائي يمكن تحضيرها بواسطة اختزال أوكسيد التنكستن (WO_3) بواسطة غاز الهيدروجين عند درجة ١٢٠٠ م°

$$114.9\ KJ + WO_{3(S)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow W_{(s)} + 3H_2O_{(g}$$

قيمة ΔH^0_f للماء تساوي ٢٤١,٨ - كيلو جول / مول . جد ΔH^0_f لأوكسيد التنكستن $WO_{3(s)}$

س ١٥ : إذا كان لديك التفاعل

$$C_8H_{18(g)} \longrightarrow C_4H_{8(g)} + C_4H_{10(g)}$$

فاحسب التغير في الإنثالبي (ΔH^0) مستخدماً قيم طاقة الرابط التالية

$C - C$ = ٣٤٨ كيلو جول / مول ، $C - H = 616$ كيلو جول / مول .

$C = C$ = ٦١٩ كيلو جول / مول .

س ١٦ : استخدم قيم S° أدناه لحساب ΔS° للتفاعلات التالية :

(آ) $$H_2(g) + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$$

(ب) $$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$$

$S^\circ_{H_2(g)} = 130.6$ J/mol.K , $S^\circ_{Cl_2(g)} = 223.0$J/mol.K $S^\circ_{HCl(g)} = 186.7$J/mol.K

$S^\circ_{C_2H_4(g)} = 226$ J/mol.K, $S^\circ_{C_2H_6(g)} = 230$J/mol.K

س ١٧: احسب التغير في كل من الإنثالبي و الإنتروبي والطاقة الحرة عند الظروف القياسية المصاحبة للتفاعلين :

$$CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

حرارة التكوين القياسية (كيول جول / مول) :

$CaCO_{3(s)} = -1206.9$ $H_{2(g)} =$ صفر

$CaO_{(s)} = -6351$ $NH_{3(g)} = -45.9$

$CO_{2(g)} = -393.5$

$N_{2(g)} =$ صفر

الإنتروبي القياسي (جول / مول. كلفن)

$N_{2\,(g)} = 191.5$ $CaCO_{3(s)} = 92.9$

$H_{2\,(g)} = 130.6$ $CaO_{(s)} = 38.2$

$NH_{3\,(g)} = 193$ $CO_{2\,(g)} = 213.7$

ثم احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° ، حل هذه التفاعلات تفاعلات تلقائية عند ٣٩٨ كلفن .

س١٨: لماذا يكون تحديد تلقائية تفاعل ما عن طريق التغير في الطاقة الحرة أفضل من تحديدها عن طريق التغير في الإنتروبي أو التغير في الإنثالبي .

س ١٩: ما المقصود بطاقة التكوين الحرة القياسية ؟

س٢٠: أي من العبارات التالية عبارة صحيحة وأيهما عبارة خطأ .

- التفاعلات الباعثة للحرارة تفاعلات تلقائية .
- التفاعل الذي له ΔS تساوي كمية موجبة تفاعل تلقائي .
- اذا كانت ΔH و ΔS لهما قيم موجبة فإن قيمة ΔG سوف تتناقص عندما ترتفع درجة الحرارة .



الكيمياء العامة

الحركية الكيميائية

العركية الكيميائية

٨

الجدارة:

استخدام علمي صحيح لبعض المفاهيم والعلاقات الرياضية المتعلقة بموضوع الحركية الكيميائية.

الأهداف:

تمكين الطالب من فهم و إدراك واستخدام صحيح

- لبعض المفاهيم والعلاقات الرياضية المتعلقة بالحركية الكيميائية.
- للأسس النظرية التي تفسر بعض الظواهر الحركية للتفاعلات الكيميائية.
- للعلاقات الرياضية ذات العلاقة بشكل صحيح.
- للعوامل التي تتحكم في حركية التفاعلات الكيميائية.
- للعلاقة بين الخواص الحركية للتفاعلات الكيميائية والمتطلبات الهندسية والصناعية لبعض العمليات الكيميائية.
- بالإضافة إلى ذلك توسيع مدارك الطالب مما يجعله أكثر استعدادا لتقبل المواضيع الهندسية التطبيقية.

الوقت المتوقع للدراسة:

ثماني ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

٨-١: مقدمة

تعلمنا من خلال دراسة الديناميكا الحرارية كيف يمكن الحكم على تلقائية التفاعل وكذلك معرفة الظروف($\Delta H,\Delta S,\Delta G$) المصاحبة للتفاعلات التلقائية، تلقائية التغيرات والتحولات لا تعني بالضرورة أن هذه التغيرات والتحولات تتم دون تدخل خارجي [مثل استخدام محفز] وبسرعة معتدلة يمكن قياسها، فبعض التفاعلات التلقائية، التي لها قيم سالبة جداً للتغير في الطاقة الحرة، لا تبدأ دون تدخل خارجي، ومثال ذلك تفاعل غازي الهيدروجين والأوكسجين لإنتاج الماء، إذ يمكن خزن الغازين معاً عند درجة حرارة الغرفة ولفترة زمنية طويلة جداً دون ملاحظة أي تغير، لكن هذا التفاعل يتم بسرعة بالغة عند تعرض خليط الغازين إلى شرارة كهربائية، وهناك تفاعلات تلقائية أخرى بطيئة جداً لدرجة أننا نحتاج إلى وقت طويل لملاحظة التحول الكيميائي ، يتضح مما تقدم أن علم الديناميكا الحرارية معني بالحكم على تلقائية التفاعل من معرفة قيم الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة أو من معرفة إنثالبي و انتروبي التفاعل ، لكنه لا يتعرض للشروط اللازمة لبدء التفاعل [ما عدا درجة الحرارة والضغط] ، ولا لسرعة التفاعل أو الزمن اللازم لإتمامه أو للطريقة أو الخطوات التي يتم بها التفاعل فهذه الأمور هي موضع الدراسة في هذا الفصل – الحركية الكيميائية أو حركيات التفاعلات الكيميائية .

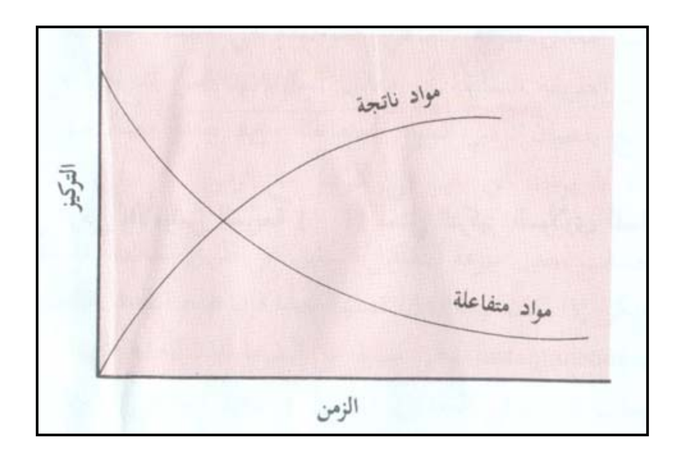
الحركية الكيميائية هي إحدى فروع علم الكيمياء الفيزيائية الذي يختص بشكل رئيسي بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية، العوامل التي تتحكم بسرعة هذه التفاعلات وكذلك الطريقة أو الخطوات [ميكانيكية] التي يحصل بها التفاعل، لمعرفة ميكانيكية أهمية بالغة للعاملين في مجال الكيمياء، سواء كان ذلك في المختبرات أم في الصناعات الكيميائية، إذ تمكنهم النتائج المستخلصة عن التفاعل من ضبطه والتحكم في سرعته للحصول على المواد المطلوبة وبشكل اقتصادي.

8-2: سُرعات التفاعل الكيميائي Rates of Chemical Reactions

يمكن أن يعبر عن أي تفاعل كيميائي بالمعادلة.

مواد متفاعلة ⟵ مواد ناتجة

هذه المعادلة توضح لنا أن عدد جسيمات المواد المتفاعلة يتناقص بينما عدد جسيمات المواد الناتجة يزداد أثناء سير التفاعل باتجاه تكوين المواد الناتجة، بناءً على ذلك يمكننا أن نتابع حدوث أو تطور أي تفاعل كيميائي بمتابعة أو رصد أما نقصان تركيز أو ضغط إحدى المواد المتفاعلة أو زيادة تركيز أو ضغط إحدى المواد الناتجة خلال زمن محدد، الشكل التالي يلخص العلاقة بين تغير تركيز إحدى المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة خلال وحدة الزمن.



(المصدر : الكيمياء العامة- أحمد بن عبدالعزيز العويس و آخرون- دار الخريجي للنشر و التوزيع ط.٢ ١٤١٧ هـ (مصدر رقم ٢)).

لذا يمكن تعريف سرعة التفاعل الكيميائي بأنها معدل النقصان في تركيز أو ضغط إحدى المواد المتفاعلة أو معدل الزيادة في تركيز أو ضغط إحدى المواد الناتجة عن التفاعل، ولتوضيح ذلك ندرس التفاعل الافتراضي.

$$A_{(g)} \longrightarrow B_{(g)}$$

ولنفترض أننا بدأنا التفاعل بتركيز معين من غاز A وليكن – في بداية التفاعل مساوياً ٠,١٦ مولاري، فإذا ما تابعنا النقص في تركيز $A_{(g)}$ مع الزمن سوف نحصل – على سبيل المثال – على المعلومات التالية (العمود الأول و العمود الثاني):

الزمن (t)	تركيز (A)	معدل السرعة (مول / لتر . دقيقة)	السرعة اللحظية (مول / لتر . دقيقة)
٠	0.16	-	0.060
١	0.113	0.047	0.039
٢	0.80	0.033	0.028
٣	0.056	0.024	0.020
٤	0.040	0.016	0.014

ووفقا لتعريف سرعة التفاعل يمكن حساب معدل سرعة التفاعل (Average Reaction Rate) خلال فترة زمنية معينة وذلك بقسمة التغير في التركيز على الفترة الزمنية للتفاعل.

معدل السرعة	=	- التغير في تركيز المادة A / التغير في الزمن

باستخدام الحروف الإنجليزية والمصطلحات العلمية تكون العلاقة أعلاه:

$$R = \frac{-\Delta [A]}{\Delta t}$$

حيث (t) تمثل الزمن والأقواس المربعة [ ] تمثل التركيز المولاري للمادة تحت الدراسة ، R معدل السرعة و Δ أو دلتا [حرف لاتيني] يستخدم للدلالة على التغير – على سبيل المثال – في التركيز أو الزمن ، وتمثل دلتا الفرق بين القيمة النهائية والقيمة الابتدائية للتركيز أو الزمن ، وتعبير آخر

$$\Delta t = t_f - t_i$$

$$[A] = [A]_f - [A]_i$$

حيث أن t_f و $[A]_f$ الزمن النهائي والتركيز النهائي بينما t_i , $[A]$ الزمن والتركيز الابتدائي .

يلاحظ من خلال تراكيز المادة A في الجدول أن تركيز المادة وخلال الدقيقة الأولى من التفاعل نقص من 0.16 إلى ٠,١١٣ مولاري ، لذلك فإن معدل سرعة التفاعل خلال الدقيقة الأولى.

$$R = \frac{-\Delta [A]}{\Delta t} = \frac{-[0.113 - 0.16]}{[1 - 0]} = \frac{[-0.047]}{١}$$

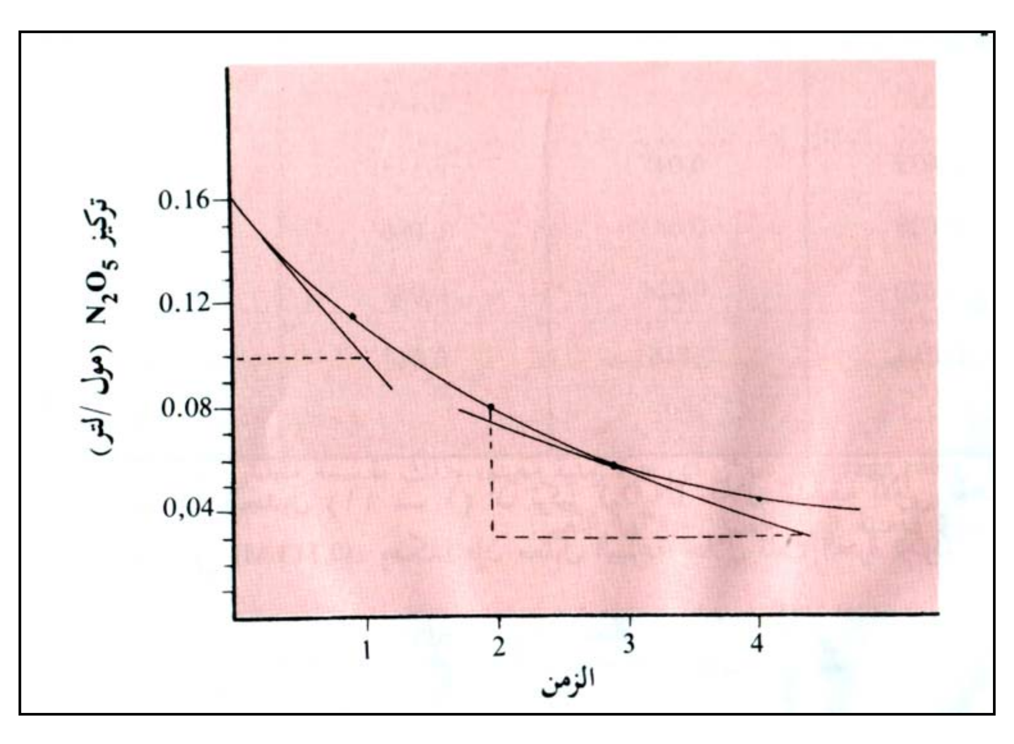
$$R = 0.047 \quad mol / L.\ min$$ (مول/لتر. دقيقة)

وبنفس الطريقة يمكن حساب معدل السرعة خلال الفترات الزمنية الأخرى – لاحظ الجدول السابق (العمود الثالث)، كما هو متوقع فإن قيم معدل السرعة الموجودة في الجدول تشير إلى تناقص تركيز المادة المتفاعلة وبالتالي تناقص سرعة التفاعل، .يستمر هذا التباطؤ بالسرعة حتى وصول التفاعل إلى نقطة نهاية التفاعل حيث عندها يتوقف التغير في تركيز المادة.

من الواضح أن سرعة التفاعل بحالة تغير مستمر مع الزمن، لذلك فإن ما تم قياسه باستخدام العلاقة أعلاه يمثل معدل السرعة عند فترة زمنية قابلة للقياس – أي أنه لا يمثل السرعة عند لحظة زمنية محدده، سرعة التفاعل عند لحظة زمنية قصيرة صعبة القياس تجريبياً تسمى بالسرعة أو معدل السرعة اللحظية (Instantaneous Rate).

على كل حال – يمكن قياس السرعة اللحظية من خلال حساب ميل مماس يرسم على الشكل البياني الذي يتضمن التركيز [المحور العمودي] والزمن [المحور الأفقي] عند اللحظة الزمنية المطلوبة، حيث إن ميل المماس عند تلك اللحظة يمثل السرعة اللحظية للتفاعل عند نفس اللحظة الزمنية، وكمثال على ذلك فإنه تم رسم مماسين على المنحنى أدناه أحدهما عند الزمن (t = صفر)، ميل هذا المماس يمثل السرعة اللحظية في بداية التفاعل أي عندما الزمن يساوي صفراً ، تسمى هذه السرعة بالسرعة الابتدائية (Initial Rate).

و المماس الثاني عند زمن يساوي ثلاث دقائق، وميله يساوي السرعة اللحظية للتفاعل بعد مرور ثلاث دقائق كاملة وليس أكثر أو أقل.



(المصدر رقم٢)

ميل المماس الأول يساوي

(معدل السرعة) Intial Rate	(R_i)	=	$\frac{-(0.10-0.16)}{1-0}$	=	0.060	mol \ L . min

ميل المماس الثاني يساوي

(معدل السرعة اللحظية) Instantaneous Rate	=	$\frac{-(0.03-0.07)}{4.1-2}$	=	0.019	mol \ L . min

وقد ذكرنا سابقاً أنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل على أساس التغير في تركيز أي من المواد المتفاعلة أو المواد الناتجة من التفاعل . وبالطبع فإن سرعة التفاعل تختلف باختلاف المواد التي تقيس سرعة التغير في تركيزها إذا اختلفت المواد في عدد مولاتها في المعادلة الكيميائية الموزونة .

ففي المثال

$$C + 2D \longrightarrow 2E + F$$

يتفاعل مول واحد من المادة C مع مولين من المادة D لإنتاج مولين من المادة E ومول من المادة F ، لذلك فإن سرعة التفاعل بدلالة المادة المتفاعلة C تساوي سرعة التفاعل بدلالة المادة الناتجة F .

$$R = \frac{-\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{\Delta [F]}{\Delta t}$$

وسرعة التفاعل بدلالة المادة D تساوي سرعة التفاعل بدلالة المادة E ، في حين سرعة التفاعل بدلالة Dو F كلاً على حده تساوي ضعف سرعة التفاعل بدلالة كل من C و E كلاً على حده.

$$R = \frac{-\Delta [A]}{\Delta t} = \frac{\Delta [E]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta [F]}{\Delta t}$$

أو يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه بالشكل التالي:

$$R = \frac{-1}{٢}\frac{\Delta [D]}{\Delta t} = \frac{1}{٢}\frac{\Delta [E]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{\Delta [F]}{\Delta t}$$

ومن أجل كتابة معادلة توضح العلاقة بين معدل سرعة التفاعل بدلالة جميع المواد المتفاعلة والناتجة – نأخذ التفاعل الافتراضي التالي:

$$a A + b B = c C + d D$$

حيث أن d, c , b, a عدد مولات أو معاملات المواد D , C, B, A على التوالي .

$$R = \frac{-1}{a}\frac{\Delta [D]}{\Delta t} = \frac{-1}{b}\frac{\Delta [E]}{\Delta t} = \frac{١}{C}\frac{\Delta [C]}{\Delta t} = \frac{١}{d}\frac{\Delta [F]}{\Delta t}$$

معادلة سرعة التفاعل اللحظية التي توضح العلاقة بين جميع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة هي:

$$R = \frac{-1}{a}\frac{d [D]}{d t} = \frac{-1}{b}\frac{d [E]}{D t} = \frac{١}{C}\frac{d [C]}{d t} = \frac{١}{d}\frac{D [F]}{d t}$$

حيث أن [التركيز] d / [الزمن] ، d تمثل المشتق التفاضلي لتركيز مادة بالنسبة للزمن.

ومما تجدر الإشارة إليه أن قيم السرعة اللحظية أكثر دقة من قيم معدل السرعة، لذا فإنها تستخدم دائماً في حسابات الكيمياء الحركية.

الإشارة السالبة قبل تركيز المواد المتفاعلة هو للتأكيد على أن المواد المتفاعلة تتناقص مع مرور الزمن وكذلك لنحصل على قيمة موجبة لسرعة التفاعل.

مثال: اكتب معادلة سرعة التفاعل وسرعة التفاعل اللحظية للتفاعلين الآتيين بدلالة اختفاء المواد المتفاعلة وتكوين المواد الناتجة:

(آ) $$2HI_{(g)} \longrightarrow H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)}$$

(ب) $$C_2H_5Cl_{(g)} \longrightarrow C_2H_{4\,(g)} + HCl_{(g)}$$

الحل : (آ) حيث إن معاملات المواد المشتركة في التفاعل مختلفة فإن

$$R = \frac{-1}{٢}\frac{\Delta [HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta [I_2]}{\Delta t}$$

أما معادلة السرعة اللحظية

$$R = \frac{-1}{٢}\frac{d [HI]}{d t} = \frac{d [H_2]}{d t} = \frac{d [I_2]}{d t}$$

ب: حيث إن معاملات المواد المشتركة في التفاعل تساوي واحداً فإن :

$$R = \frac{-\Delta [C_2H_5Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta [C_2H_4]}{\Delta t} = \frac{\Delta [HCl]}{\Delta t}$$

أما معادلة السرعة اللحظية :

$$R = \frac{-d [C_2H_5Cl]}{d t} = \frac{d [C_2H_4]}{d t} = \frac{d [HCl]}{d t}$$

مثال : يتفاعل غاز الأمونيا وغاز الأوكسجين حسب المعادلة التالية :

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2N_{2(g)} + 6H_3O_{(g)}$$

إذا كانت سرعة إنتاج غاز النيتروجين، عند زمن معين ، تساوي ١.٢ مول/لتر.ثانية. فاحسب

(أ) سرعة إنتاج بخار الماء H_2O

(ب) سرعة استهلاك غاز الأوكسجين O_2

(ت) سرعة استهلاك غاز الأمونيا NH_3

(ث) سرعة التغير في تركيز كل من $NH_3,\ O_2,\ N_2,\ H_2O$

الحل :

(آ) حسب المعادلة أعلاه ينتج ٦، مول $H_2O_{(g)}$ لكل ٢ مول $N_{2(g)}$ أي أن سرعة إنتاج بخار الماء هي ٦ ÷ ٢ = ٣ أضعاف إنتاج غاز النيتروجين .

سرعة إنتاج بخار الماء = ١,٢ × ٣ = ٣,٦ مول $H_2O_{(g)}$ / لتر. ثانية.

(ب) معامل التحويل في هذه الحالة هو

= ١,٢ × 3/2

= ١,٨ مول $O_{2(g)}$ / لتر . ثانية .

(ج) سرعة

استهلاك غاز الأمونيا	=	١,٢	×	4 مول NH_3 / 2 مول N_2

= ٢,٤٠ مول NH_3 / لتر . ثانية .

(د) سرعة التغير في تركيز أي من المواد الناتجة تساوي سرعة إنتاجها فهي

لغاز النيتروجين = ١,٢ مول N_2 / لتر . ثانية.

لبخار الماء = ٣,٦٠ مول H_2O / لتر . ثانية.

أما المواد المتفاعلة فإن سرعة التغير في تركيز كل منها تساوي سرعة استهلاكها ولكن بإشارة سالبة لأن تركيزها يتناقص أثناء سير التفاعل، فسرعة تغير في التركيز هي – ١,٨ مول O_2 / لتر . ثانية لغاز الأوكسجين و ٢,٤٠ - مول NH_3 / لتر . ثانية لغاز النيتروجين .

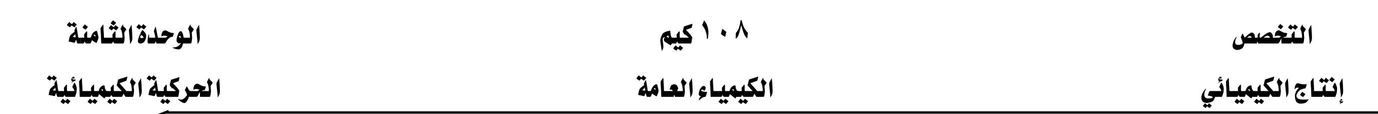
٨-٣ : طرق قياس سرعات التفاعل Methods of Reaction Rates Measurement

من الطرق الشائعة في قياس سرعة تفاعل كيميائي معروف المكونات هي رصد أو متابعة التغير في تركيز إحدى مكونات التفاعل وخلال فترات زمنية مختلفة .

غالباً ما يتم إيقاف التفاعل بالتبريد المفاجئ لدرجة حرارة أقل بكثير من درجة حرارة التفاعل أو بإضافة مادة كيميائية أخرى ومن ثم يتم تقدير تركيز إحدى مكونات التفاعل وذلك باستخدام طرق التحليل المناسبة – مثل المعايرة أو التسحيح.

ومن شروط نجاح هذه الطريقة أن لا يكون التفاعل سريع بحيث يصعب إيقافه خلال فترة زمنية قصيرة مناسبة.

تستخدم هذه الطريقة في قياس سرعة تفاعل التحلل المائي لخلات الأثيل في وسط حمضي.



$$CH_3CH_2OCOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH + CH_3COOH$$

حمض الخل	كحول اثيلي		خلات الايثل

حيث أن هذا التفاعل بطيء نسبياً فإنه يمكن تقدير تركيز حمض الخل الناتج بطريقة المعايرة دون حدوث مزيد من التفاعل يؤثر على دقة القياس.

- **طرق ملاحظة التغير في بعض الخواص الفيزيائية للنظام:**

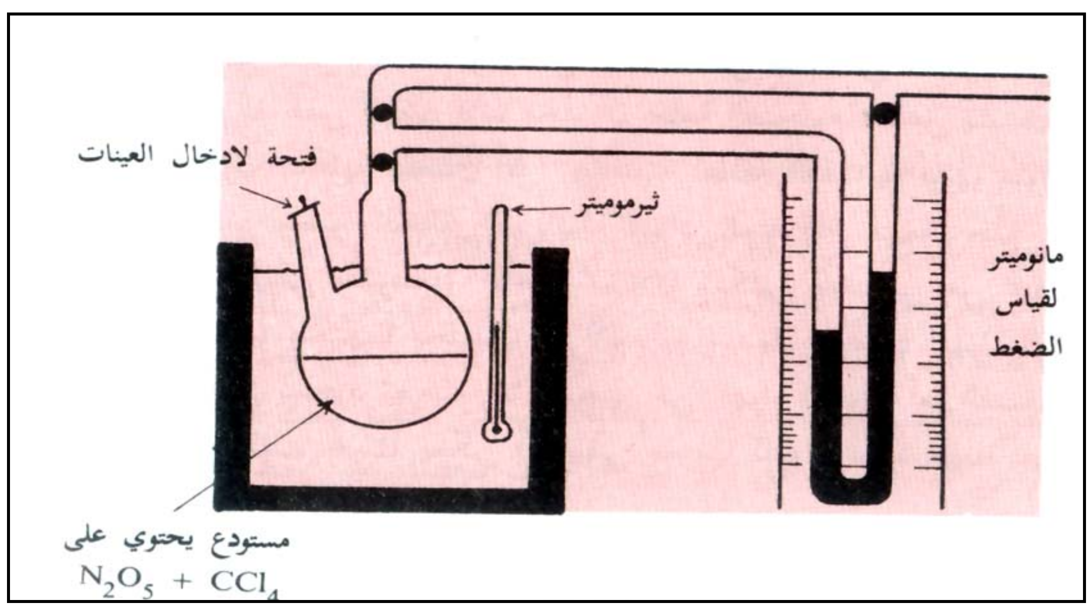
هذه الطرق تتميز بأنها مناسبة في الغالب للتفاعلات البطيئة والسريعة فعلى سبيل المثال لتفاعل غازي يحدث فيه تغير في عدد المولات فإن ضغط النظام يتغير عند حجم ودرجة حرارة ثابتين ، لذلك يمكن تقدير سرعة التفاعل من خلال متابعة التغير في الضغط خلال فترات زمنية مختلفة .

وكمثال على ذلك تفكك N_2O_5 في الطور السائل باستخدام مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكاربون .

$$2N_2O_{5(s)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

في رابع كلوريد الكاربون   في رابع كلوريد الكاربون

وذلك باستخدام وعاء للتفاعل متصل بخط تفريغ ومقياس للضغط يسمى مانومتر (manometer) كما في الشكل.



(المصدر رقم ٢)

يتضح من المعادلة الكيميائية الموزونة أعلاه أن كلاً من N_2O_5 و NO_2 ذائبان في رابع كلوريد الكربون بينما غاز الأوكسجين O_2 غير ذائب فيه، لذا يمكن متابعة سرعة التفاعل من خلال متابعة ضغط الأوكسجين المتصاعد عند فترات زمنية مختلفة وبمساعدة الجهاز أعلاه.

- طريقة التوصيل الكهربائي Electriacal Conductivity
- طريقة معامل الانكسار Refractive Index
- طريقة المطياف Spectroscopy
  - الرنين النووي المغناطيسي لبعض الذرات NMR
  - الطيف المرئي – وفوق البنفسجية UV-Visible
- طريقة الفصل اللوني Chromatography

4-8: العوامل المؤثرة في سرعات التفاعل Factors Affecting Reaction Rates

لقد وجد أن هناك أربعة عوامل تؤثر في سرعات التفاعلات ، وهي :

- طبيعية المواد المتفاعلة **Nature of The Reactants**

- تعتبر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة من العوامل المهمة في تحديد فعاليتها ، فالفسفور الأبيض والفسفور الأحمر يمثلان شكلين مختلفين من عنصر الفسفور في الحالة الصلبة ولكنهما يختلفان في الفعالية الكيميائية ، حيث يمكن ملاحظة ذلك من خلال توهج الفسفور الأبيض في حالة تعرضه لأوكسجين الهواء الجوي بينما الفسفور الأحمر لا يتوهج عند تعرضه للهواء الجوي حتى ولو بقي معرضاً للهواء لمدة طويلة من الزمن .

- المساحة السطحية لجسيمات المواد المتفاعلة، يلاحظ أن القطع أو الحجوم الكبيرة من معظم المعادن لا تحترق ولكن مساحيق هذه المعادن تحترق بسهولة - على سبيل المثال – كتلة من مسحوق الحديد تصدأ [عملية تأكسد] أسرع من قطعة حديد واحدة لها نفس كتلة المسحوق.

بالإضافة إلى ذلك يمكن خلط كمية صلبة وجافة من كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4) مع كمية صلبة وجافة من نترات الباريوم [$Ba(NO_3)_2$] دون أن يحدث أي تفاعل كيميائي بشكل يمكن تقديره (أو مهم) بينهما حتى ولو بقيا مدة طويلة من الزمن.

لكن إذا خلط محلولان مائيان منهما بتراكيز معينة فإنهما يتفاعلان بسرعة ويتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم كما في المعادلة:

$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \longrightarrow BaSO_{4\ (S)}$$

- الخواص الكيميائية (Chemical Identity) للمواد المتفاعلة.

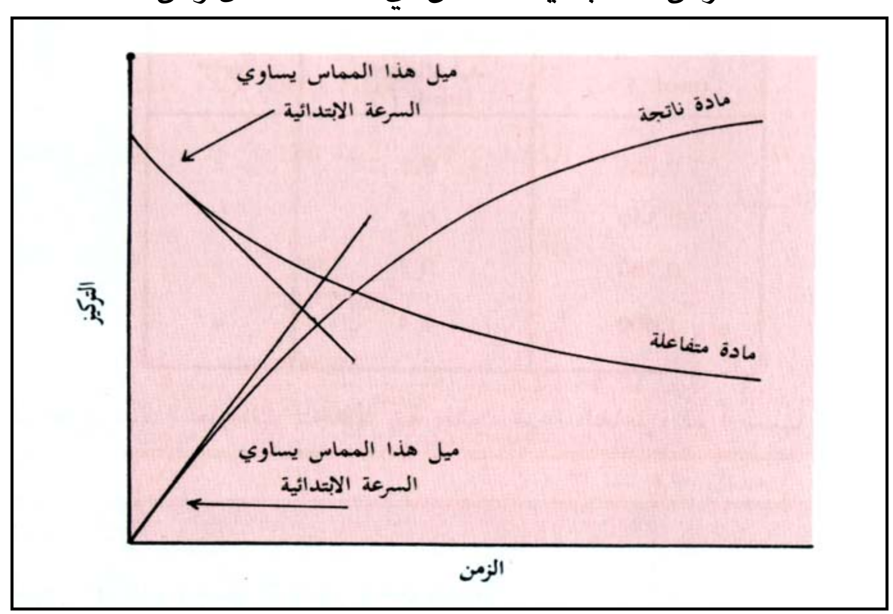
معدن الصوديوم – ذو طاقة تأين الواطئة – يتفاعل بسرعة مع الماء عند درجة حرارة الغرفة بينما معدن الكالسيوم ذو طاقة التأين الأعلى من تلك التي للصوديوم – يتفاعل ببطء شديد نسبياً مع الماء عند درجة حرارة الغرفة.

يعزى امتلاك التفاعلات المختلفة سرعات تفاعل مختلفة عند درجة حرارة معينة إلى اختلافها في :

١ - ميكانيكية التفاعل Reaction Mechanism

٢ - طاقة التنشيط Activation Energy

تسمى طريقة تعيين قانون سرعة التفاعل بطريقة السرعات الابتدائية (Method of Initial Rates)، تتضمن هذه الطريقة إجراء سلسلة من التجارب يكون فيها التركيز الابتدائي (Initial Concentration) لأحد المواد المتفاعلة مختلفاً ، وفي كل تجربة يلاحظ أن يرصد التغير في التركيز مع الزمن ، ترسم العلاقة البيانية بينهما ، ومن ثم تحسب السرعة الابتدائية (Initial Rate) والتي هي عبارة عن ميل مماس (Slope of Tangent) منحنى تغير التركيز مع الزمن عند بداية التفاعل أي عندما كان زمن



التفاعل يساوي صفراً تقريباً ، كما في الشكل

(المصدر رقم ٢)

وعندما تشترك في التفاعل مادتين أو أكثر تستخدم الطريقة السابقة وذلك بتثبيت جميع تراكيز المواد ما عدا واحدة ويقاس تغير السرعة الابتدائية مع تغير تركيز تلك المادة . ثم تعاد نفس الطريقة مع كل مادة.

لتوضيح كيفية استخدام نتائج طريقة السرعات الابتدائية في إيجاد قانون سرعة تفاعل معين ، نناقش طريقة إيجاد قانون السرعة للتفاعل الافتراضي الآتي عند درجة حرارة معينة .

$$A + 2B \longrightarrow AB2$$

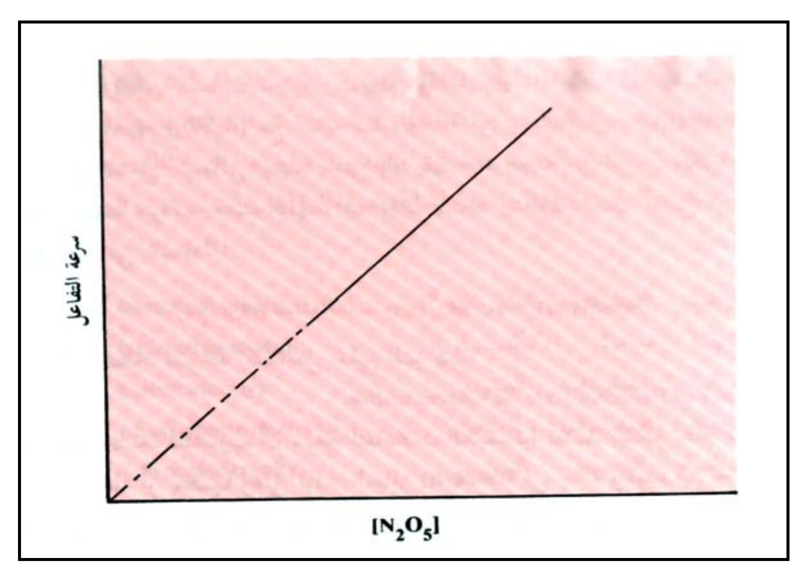
سُرعات التفاعلات الابتدائية لعدد من التجارب العملية والمحسوبة بيانياً تتأثر بتغير التراكيز الابتدائية للمواد المتفاعلة بالشكل المبين في الجدول التالي:

رقم التجربة	[A]	[B]	السرعات الابتدائية (مول / ثانية)
١	0.01	0.01	1.5×10^{-4}
٢	0.01	0.02	1.5×10^{-4}
٣	0.02	0.03	6.0×10^{-4}

حيث أن [ ] يشير إلى التركيز المولاري الابتدائي .

- تركيز المواد المتفاعلة **Concentration of Reactants**

اشرنا سابقا في حالة تفكك المادة الافتراضية A أن سرعة التفاعل تتناقص تدريجيا مع استمرار حصول التفاعل، هذا يعني أن سرعة التفاعل تتناقص مع انخفاض تركيز المادة المتفاعلة (A)- لاحظ الجدول على ص٢٠٦ والشكل على ص ٢٠٥ - ويعتبر هذا السلوك نموذجا يحدث في معظم التفاعلات لذا زيادة تركيز المواد المتفاعلة يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل، يمكن إثبات ذلك من خلال الحصول على خط مستقيم ذي ميل موجب عند رسم العلاقة البيانية بين السرعة (المحور العمودي) والتركيز (المحور الأفقي)الخط المستقيم الذي يمر بنقطة الأصل يثبت أن سرعة التفاعل تساوي صفراً عندما يصبح تركيز المواد المتفاعلة يساوي صفراً- لاحظ الشكل أدناه.



(المصدر رقم ٢)

إن معرفة العلاقة الكمية بين التركيز والسرعة تساعد على التحكم في التفاعل وبالتالي الوصول الى أفضل الطرق لإجراء التفاعل وكذلك التوصل الى الكيفية التي يتم بها التفاعل أو ما نسميه ميكانيكية التفاعل (Reaction Mechanism).

تسمى المعادلة الرياضية التي توضح العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز بعض او جميع المواد المتفاعلة بقانون سرعة التفاعل (Reaction Rate Law) ولتوضيح ذلك نأخذ التفاعل الافتراضي التالي:

$$aA + bB + cC + \ldots\ldots \longrightarrow qQ + rR + \ldots\ldots.$$

فقانون السرعة للتفاعل أعلاه يأخذ الشكل التالي:

سرعة التفاعل$(Rate) = K\,[A]^x\,[B]^y[C]^z\ldots$

K تسمى سرعة ثابت التفاعل (Rate Constant) ، للتفاعلات السريعة تكون قيمته كبيرة وللتفاعلات البطيئة تكون قيمته صغيرة، قيمته لا تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة و إنما تعتمد على:

- طبيعة المواد المتفاعلة.
- درجة حرارة التفاعل ، تكون قيمة k ثابتة عند درجة حرارة معينة وتزداد بشكل عام لمعظم التفاعلات الكيميائية مع ارتفاع درجة الحرارة.

وحدة ثابت السرعة (k) تعتمد على أس تراكيز المواد المتفاعلة الداخلة في معادلة قانون السرعة وهي – أي وحدة k – عبارة عن مقلوب وحدة الزمن خطأ! كائن مضمن غير صالح. أو إحدى مشتقاتها.

حيث x تسمى رتبة التفاعل بالنسبة للمادة (A) وy رتبة التفاعل بالنسبة للمادة (B) وz رتبة التفاعل بالنسبة للمادة (C) ، ومجموع اسس تراكيز المواد الظاهرة في القانون- على سبيل المثال Z,Y,X- تسمى برتبة التفاعل الكلية Overall Reaction Order ويرمز لها عادة بالرمز (n) وتجدد الإشارة هنا الى ان قيم كل من z,y,x يمكن ان تكون أعدادا صحيحة او كسرية او صفرا. وعندما يكون اس تركيز أي مادة مساويا للصفر فذلك يعني ان سرعة التفاعل لن تتاثر بتركيز تلك المادة.

تعيين قيمة رتبة التفاعل عمليا عن طريق التجربة ولا يمكن الحصول عليها بمجرد النظر الى معادلة التفاعل الكيميائي الموزونة حيث إنها ليس لها علاقة بمعاملات المواد المتفاعلة (a),(b),(c). ففي مثالنا الافتراضي السابق إذا كانت قيمة (x =0) (y =1) (z =1) فإن التفاعل يكون من الرتبة صفراً بالنسبة للمادة A- وهذا يعني ان سرعة التفاعل لن تتأثر بتركيز المادة A- ومن الرتبة الأولى بالنسبة للمادة B وكذلك من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة C وعليه يكون قانون سرعة التفاعل كالاتي:

$$(Rate) = K\,[A]^0\,[B]^1[C]^1\ldots$$
$$= K\,[B]^1[C]^1\ldots$$

حيث ان كل كمية مرفوعة الى اس صفر تساوي واحداً لذلك لا يظهر تركيز هذه المادة(A) في قانون سرعة التفاعل.

رتبة التفاعل الكلية (n) تساوي ٢ أي ان التفاعل من الرتبة الثانية Second Order Reaction

وهكذا يتضح ان وحدات ثابت السرعة (k) تعتمد على قيمة رتبة التفاعل الكلية فهي على سبيل المثال تساوي مقلوب الزمن (s^{-1} أو ١/ثانية)

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى اذا قيست سرعة التفاعل بوحدة $mol\,L^{-1}\,S^{-1}$ او مول / لتر.ثانية. على كل حال يمكن استنتاج وحدات ثابت السرعة وذلك بتعويض الوحدات المناسبة في قانون سرعة التفاعل.

ونود ان نؤكد على أنه لا يمكن معرفة قانون السرعة بمجرد النظر او كتابة معادلة التفاعل الكيميائي بل يجب تعيين قانون السرعة عمليا.

- لكون التجارب الثلاث تصف نفس التفاعل الكيميائي ، لذلك فإنها جيمعاً تخضع إلى نفس قانون السرعة ، هذا القانون يمكن أن يتخذ الشكل التالي :

معدل السرعة $(Rate) = K\,[B]^y[A]^x$

تعيين أو كتابة قانون السرعة للتفاعل أعلاه تعني إيجاد القيم العددية للكميات K , x , y ومن أجل ذلك تتم مقارنة أو ملاحظة تأثر السرعات الابتدائية لتجربتين بتراكيز المواد المتفاعلة بشرط أن يكون التركيز الابتدائي لإحدى المادتين ثابتاً في التجربتين.

- الدراسة المقارنة للتجربتين الأولى والثانية توضح ما يلي :

(آ): التركيز الابتدائي للمادة A ثابت في التجربتين ويساوي ٠,٠١ مولاري .

(ب): التركيز الابتدائي للمادة B تغير من ٠,٠١ مولاري في التجربة الأولى إلى ٠,٠٢ مولاري في التجربة الثانية .

(ج): السرعات الابتدائية للتجربتين ثابتة في التجربتين .

يستنتج من هذه الملاحظات أن سرعة التفاعل الكيميائي أو سرعة تكون المادة الناتجة (AB_2) لا تعتمد على التغير في تركيز المادة B، وذلك لعدم تغير السرعة الابتدائية للتجربة الثانية عند تغير تركيز المادة B من ٠,٠١ مولاري إلى ٠,٠٢ مولاري وبناءً على ذلك فإن الأس y يساوي ٠ أي $[B]^0$.

ولما كانت القيمة العددية للكمية المرفوعة إلى أس صفر تساوي واحداً، إذن تصبح صيغة أو شكل قانون السرعة للتفاعل قيد الدراسة أو المناقشة

$$\text{معدل السرعة} = k\,[A]^x$$

- الدراسة المقارنة للتجربتين الأولى والثانية توضح ما يلي :

(آ): التركيز الابتدائي للمادة A تغير من ٠,٠١ مولاري في التجربة الأولى إلى ٠,٠٢ مولاري في التجربة الثالثة .

(ب): التركيز الابتدائي للمادة B تغير من ٠,٠١ مولاري في التجربة الأولى إلى ٠,٠٣ في التجربة الثالثة.

(ج): السرعات الابتدائية للتجربتين تغيرت من ١,٥ × ١٠ $^{-٤}$ في التجربة الأولى إلى ٦,٠ × ١٠ $^{-٤}$ في التجربة الثالثة .

يستنتج من هذه الملاحظات أن سرعة التفاعل الكيميائي أو سرعة تكون النواتج تعتمد على تركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A فقط، وذلك لأننا قد توصلنا من خلال الدراسة المقارنة للتجربتين الأولى والثانية إلى عدم اعتماد سرعة التفاعل الكيميائي على تركيز المادة المتفاعلة B.

وعليه يمكن استخدام السرعات الابتدائية و التراكيز الابتدائية للمادة A في التجربتين الأولى والثالثة لإيجاد x أو رتبة التفاعل نسبة إلى المادة A.

وذلك باستخدام العلاقة النسبية التالية:

^{x}(نسبة التراكيز الابتدائية)	=	نسبة السرعات الابتدائية

$$\left(\frac{\text{تركيز المادة A في التجربة الثالثة}}{\text{تركيز المادة A في التجربة الأولى}}\right)^{x} = \frac{\text{السرعة الابتدائية للتفاعل في التجربة الثالثة}}{\text{السرعة الابتدائية للتفاعل في التجربة الاولى}}$$

من الجدول – يمكن الحصول على القيم العددية للكميات المبينة في العلاقة أعلاه .

$$\frac{6.0 \times 10^{-4}}{1.5 \times 10^{-4}} = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^{X}$$

$$4 = 2^{x}$$

يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$2^{2} = 2^{x}$$

ووفقاً للقاعدة الجبرية المعروفة والتي تنص على تساوي الأس في حالة تساوي قواعدها أو أساساتها ، نحصل على

$$2 = X$$

أي أن التفاعل من الرتبة الثانية نسبة إلى تركيز المادة A .

إذن يصبح قانون السرعة بالشكل التالي :

$$\text{معدل السرعة} = k\,[A]^{2}$$

قيمة ثابت سرعة التفاعل (K) يمكن إيجادها من خلال إعادة ترتيب قانون السرعة أعلاه واستخدام القيم العددية لمعدل السرعة الابتدائية (Initial Rate) و [A] لأحد التجارب الثلاث – نأخذ على سبيل المثال القيم العددية للتجربة الأولى.

$$\text{ثابت السرعة } (K) = \frac{\text{معدل السرعة}}{[\text{تركيز المادة } A]^2}$$

ملاحظه: استخدام أحد تراكيز المادة A بدلاً من المادة B وذلك لأن تغير تركيز المادة A يؤثر في سرعة التفاعل بينما تغير تركيز المادة B لا يؤثر في سرعة التفاعل .

$$= \frac{1.5\times10^{-4} \text{ مول /لتر . ثانية}}{(0.01 \text{ مول / لتر})^2}$$

$$= 1.5 \text{ مول}^{-1} \text{ . لتر. ثانية}^{-1}$$

ملاحظة : وحدة ثابت السرعة تعتمد على رتبة التفاعل .

أذن قانون سرعة التفاعل الافتراضي أو قانون سرعة تكون المادة الافتراضية AB_2 هو

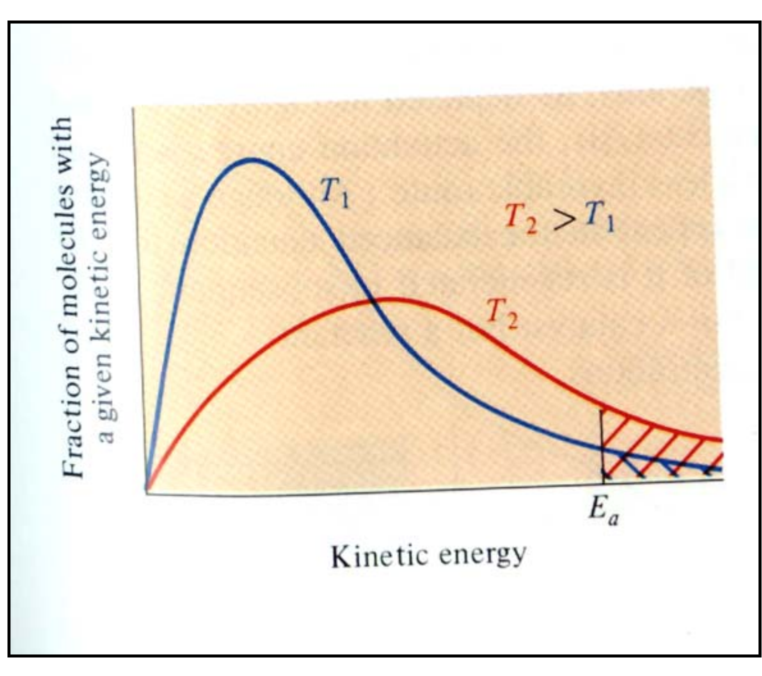
معدل سرعة التفاعل = $1.5\ [A]^2$

- درجة الحرارة **Temperature**

لقد وجد تجريبياً أن سرعات معظم التفاعلات الكيميائية تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة، يمكن تفسير ذلك عن طريق النظرية الحركية للغازات . هذه النظرية برهنت على أن متوسط الطاقة الحركية لمجموعة من جسيمات مادة يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، ولذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من عدد الجسيمات التي لها طاقة حركية كافية لانتاج تصادم فعال عند تصادمها مع جسيمات أخرى.

ازدياد عدد الجسيمات التي تمتلك الطاقية الحركية الكافية لحصول تفاعل أو تصادم فعال يزيد من معدل سرعة التفاعل أو معدل سرعة تكوين نواتج التفاعل.

يمكن توضيح ما جاء أعلاه بالشكل البياني التالي.



(المصدر رقم ١)

الشكل أعلاه يوضح توزيع الطاقية الحركية بين جسيمات المادة المتفاعلة عند درجتين حراريتين مختلفتين (T_1 ,T_2) حيث إن الدرجة الحرارية T_2 هي الأعلى، وتمثل الساحة المظللة تحت المنحنى عدد الجسيمات التي لديها طاقة حركية كافية لحصول تفاعل كيميائي أو تصادم فعال .

من الواضح أن المساحة المظللة تحت منحنى الدرجة الحرارية الأعلى (T_2) هي أكبر من تلك تقع تحت منحنى الدرجة الحرارية (T_1).

إضافة إلى ما تقدم تمكن العالم أرهينيوس (Svante Arrhenius) ومن خلال علاقة رياضية باثبات زيادة سرعة معظم التفاعلات الكيميائية عند ارتفاع درجة الحرارة.

العلاقة الرياضية بدلالة لوغارتم الأساس ١٠ (Log) هي:

$$Log \quad K = Log \quad A - \frac{E_a}{2-303RT}$$

أو بدلالة اللوغارتم الطبيعي (In) هي

$$In \quad K = In \quad A - \frac{E_a}{RT}$$

حيث يتضح من شكلي علاقة إرهينيوس أعلاه أن

-In k = 2.303 Log k

K = ثابت السرعة النوعي (Specific Rate Constant)
عند درجة الحرارة المطلقة T المقاسة بوحدة الكلفن .

A = ثابت ، يأخذ نفس الوحدات التي يأخذها ثابت السرعة K.
الثابت A يتناسب طردياً مع تردد التصادم بين جسيمين متفاعلين .

E_a = طاقة التنشيط (سوف تشرح لاحقا)

R = ثابت الغاز وقيمته العددية ٨,٣١٤ جول / مول . كلفن .

سبق أن ذكرنا أن القيمة العددية لثابت السرعة النوعي K تتناسب طردياً مع معدل سرعة التفاعل – أي القيمة العددية لثابت سرعة تفاعل سريع أكبر من القيمة العددية لنفس الثابت ولتفاعل بطيء . يتضح من علاقة ارهينوس أن ثابت السرعة النوعية يعتمد على طاقة التنشيط ودرجة الحراة . تقل قيمة ثابت السرعة وبالتالي تبطيء سرعة التفاعل في حالة ارتفاع طاقة التنشيط أو انخفاض درجة حرارة التفاعل أو كليهما ، والعكس صحيح ، وذلك لأن ارتفاع درجة الحرارة أو انخفاض طاقة التنشيط كليهما يقلل من القيمة العددية للحد $2.303\ R\ T / E_a$.

كذلك يمكن مقارنة سرعات تفاعل كيميائي معين عند درجتين حراريتين مختلفتين وذلك باستخدام العلاقة الرياضية المشتقة من علاقة إرهينوس أعلاه والتي هي :

$$Log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

أو

$$Log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

أو

$$In\ \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

علماً أن K_1 و K_2 هما ثوابت السرعات عند درجة الحرارة T_1 و T_2 على التوالي .

مثال : إذا كانت طاقة التنشيط لتفاعل ما تساوي ٥٠ كيلو جول / مول . لمثل هذا التفاعل – ارتفعت درجة الحرارة من ٣٠٠ كلفن إلى ٣١٠ كلفن . بين تأشير ذلك على سرعة التفاعل .

الحل:

$$Log\ \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$= \frac{50\times 1000\ \ J/mol}{(2.303)\ \ (8.314\ \ J/mol.k)}\left(\frac{310k - 300k}{(300k)(310k)}\right)$$

$$Log\frac{k_2}{k_1} = 0.281$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 1.91 \cong 2$$

هذه النتيجة تعنى أن سرعة التفاعل عند درجة الحرارة ٣١٠ كلفن ازدادت بمرتين عن سرعة التفاعل عند درجة الحرارة ٣٠٠ كلفن أو بعبارة أخرى ارتفاع درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات أدت إلى زيادة سرعة التفاعل إلى ضعفي ما كانت عليه عند الدرجة الأقل.

- **المواد الحافزة Catalysts**

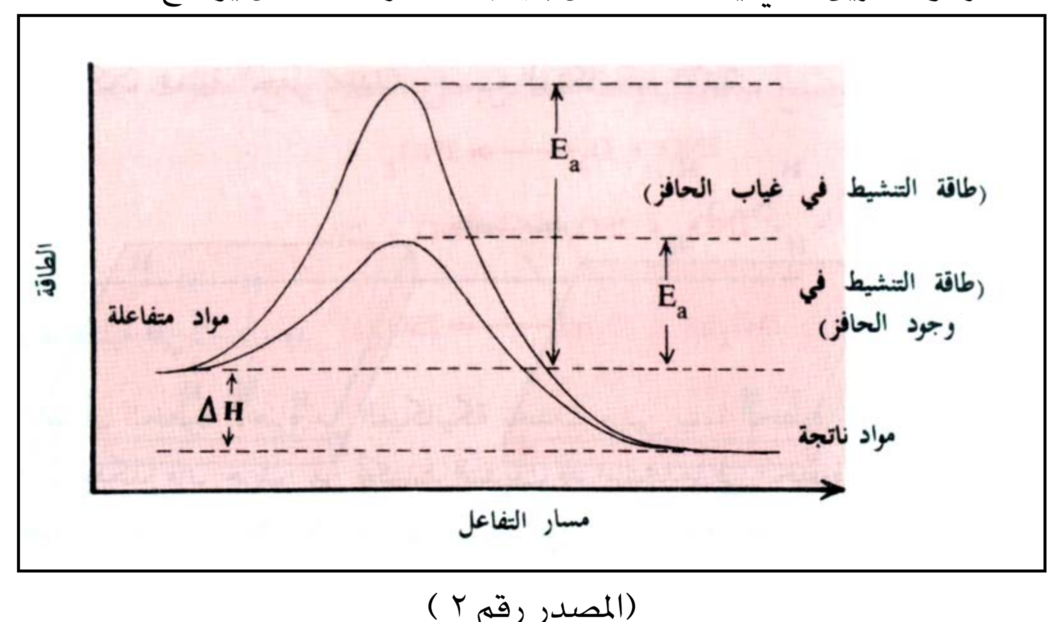
المواد الحافزة أو المساعدة عبارة عن مواد تضاف إلى التفاعلات لتغير معدل سرعة التفاعل او مسار التفاعل ، هذه المواد يمكن استردادها في نهاية التفاعل دون أن يطرأ عليها أي تغير كيميائي نتيجة

التفاعل على الرغم من امكانية حدوث بعض التغيرات الفيزيائية عليها . وحيث أن الحفاز يخرج من التفاعل الكيميائي دون أن يطرأ عليه أي تغير كيميائي فإنه لا يظهر بشكل مادة متفاعلة أو ناتجة في المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعل معين ، ولكن بدلاً من ذلك يدلل على وجود هذه المواد بكتابة أسمائها أو رموزها الكيميائية ، وكما هو مبين في المثال التالي :



غول الايثانول	حمض الايثانوك (الخل)		خلات الايثل

التحلل المائي لمادة خلات الاستيل [Ethyl Acetate] عملية بطيئة بغياب المحفز (مثل H_2SO_4– يرمز للمادة الحامضة عادياً بـ H^+)، هذا التفاعل يحدث بسرعة ملحوظة بوجود حمض قوي (محفز)، ويعود ذلك إلى أن الحفاز يساعد التفاعل على الحدوث عبر طريق أو مسار يتطلب طاقة تنشيط أقل من طاقة تنشيط المسار أو الطريق الذي يتخذه التفاعل بغياب الحفاز، الشكل يوضح ذلك.



(المصدر رقم ٢)

في الحالات النادرة التي يستخدم فيها المحفزات المثبطة للسرعة أو المعيقة لحصول التفاعل (Inhibitory Catalysts)، المحفز يغير مسار التفاعل إلى مسار جديد يتطلب طاقة تنشيط عالية.

يمكن تصنيف المواد الحفازة إلى نوعين وهما :

(آ): الحفازات المتجانسة (Homogeneous Catalysts)

وهي الحفازات التي توجد بنفس الطور الفيزيائي للمادة أو المواد المتفاعلة . وكمثال على ذلك استخدام غاز أول أوكسيد النيتروجين (NO) كمحفز لعملية أكسدة غاز ثاني أوكسيد الكبريت (SO_2) بواسطة غاز الأوكسجين وذلك لتحضير غاز ثالث أوكسيد الكبريت (SO_3) المستخدم في تحضير حمض الكبريتيك .

$$SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO_{(g)}} 2SO_{3(g)}$$

((لاحظ : المواد المتفاعلة والحفاز يكونون طوراً فيزيائياً واحداً ، التفاعل أعلاه تفاعل بطيء بغياب العامل المحفز .))

(ب): الحفازات غير المتجانسة (Heterogeneous catalysts) .

وهي الحفازات التي توجد بطور فيزيائي يختلف عن الطور الفيزيائي للمادة أو المواد المتفاعلة وعادة ما يكون الحفاز صلباً والمواد المتفاعلة أما أن تكون غازية أو سائلة ، ويسمى المتفاعل أو عملية التحفيز بالتفاعل أو العملية غير المتجانسة بينما في حالة الحفازات المتجانسة فتسمى بالعملية أو التفاعل المتجانس.

وكمثال على النوع من الحفازات أو العمليات هو استخدام خليط من المساحيق الصلبة لمعدن انتقال [مثل البلاتينوم (pt)] وأوكسيد معدن (Catalytic Converter) التي توضع في نهاية عادم الـ (Automobile Exhaust) ، حيث يعمل المحفز على أكسدة الوقود غير المحترق (Oxidation of Unburned Fuel) وأكسدة نواتج الاحتراق غير التام مثل الغاز السام أول أوكسيد الكربون (CO).

$$2C_8H_{18(g)} + 25O_{2(g)} \xrightarrow[NiO_{(s)}]{Pt_{(s)}} 16CO_{2(g)} + 18H_2O_{(g)}$$

ازو - اوكتان [أحد مكونات الكازولين]

(لاحظ : المواد المتفاعلة والحفازات تكون طورين مختلفين).

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow[NiO_{(s)}]{Pt_{(s)}} 2CO_{2(g)}$$

$$2NO_{(g)} \xrightarrow[NiO]{Pt_{(s)}} N_{2(g)} + O_{2(g)}$$

أول أوكسيد النتروجين (NO) من المواد الملوثة للهواء حيث أنه يتأكسد إلى غاز ثاني أوكسيد النتروجين NO_2 والذي بدوره يتفاعل مع الماء لتكوين حمض النتريك (HNO_3) – مادة مؤكسدة قوية .

أو قد يتفاعل NO_2 مع الكحولات لتكوين النايترايت (Nitrites) وهي مواد مهيجة أو مثيرة للعيون (Eye irrilants) – أي تتسبب في حكة شديدة بالعيون .

تستخدم الحفازات غير المتجانسة في مجال الصناعة بشكل أوسع من استخدام الحفازات المتجانسة . وكمثال على هذه العمليات الصناعية .

(آ): عملية هابر (Haber's Process) لتصنيع غاز النشادر أو الأمونيا وذلك باتحاد غاز النيتروجين مع غاز الهيدروجين بوجود مسحوق الحديد كعامل محفز .

$$N_{2(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{Fe_{(s)}} 2NH_{3(g)}$$

بغياب المحفز كمية غاز النشادر المتكونة تكون قليلة جداً .

ولغاز النشادر أهمية صناعية حيث يستخدم كمادة خام في صناعة المخصبات الزراعية وفي تصنيع المتفجرات وفي مجالات أخرى كثيرة .

(ب): عملية أوستالد (Ostwald Process) لتصنيع حمض النتريك من تفاعل غاز النشادر وغاز الأوكسجين في وجود حفاز مكون من معدن البلاتين والروديوم عند درجة حرارة ٨٠٠ م°.

٨-٥ : نظرية التصادم Collision Theory

من أجل أن يحدث التفاعل الكيميائي فإنه يجب أن تتصادم جسيمات المواد المتفاعلة مع بعضها ، تمثل هذه الفكرة الأساسية (Fundamental Notion) لنظرية التصادم .

تفترض نظرية التصادم أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طردياً مع عدد الاصطدامات الحاصلة بين جسيمات المواد المتفاعلة خلال وحدة زمنية معينة ، يمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة .

$$\text{معدل سرعة التفاعل} \ \alpha \ \frac{\text{عدد الاصطدامات}}{\text{الزمن}}$$

لما كان عدد الاصطدامات بين جسيمات المواد المتفاعلة يزداد مع زيادة عدد جسيمات المواد المتفاعلة في حجم معلوم (هذا ما يسمى بالتركيز) فإن معدل سرعة التفاعل يزداد مع زيادة تراكيز المواد المتفاعلة .

على الرغم من أن التصادم بين جسيمات المواد المتفاعلة شرط لازم لكنه غير كافٍ لحصول التفاعل الكيميائي، ولكي تكون الاصطدامات منتجة لتفاعل كيميائي أي اصطدامات فعالة (Effective Collisions) يجب أن يتوفر شرطان آخران هما :

١ - أن تمتلك الجسيمات المتصادمة الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لكسر بعض أو جميع الروابط الكيميائية للمواد المتفاعلة إضافة إلى إعادة تنظيم الإلكترونات الخارجية لتكوين روابط كيميائية جديدة.

٢ - أن تكون الجسيمات المتصادمة في وضع اتجاهي مناسب (Proper Orientation) لحظة التصادم لأن الجسيمات التي تصطدم وهي ليست في وضع اتجاهي مناسب لن تنتج تفاعل كيميائي حتى ولو كان لديها طاقة كافية لحصول تفاعل.

٨-٦ : نظرية الحالة الانتقالية وطاقة التنشيط Transition State Theory and Activation Energy

عند دراستنا لنظرية التصادم، تطرقنا للعلاقة بين سرعة التفاعل وعدد الاصطدامات وكذلك إلى موضوع الاصطدامات الفعالة . أما هذه النظرية – نظرية الحالة الانتقالية – فتهتم بتفسير ما يحدث أثناء تصادم جسيمات المواد المتفاعلة مع بعضها البعض وبعلاقة طاقة الجسيمات المتصادمة بطاقة التنشيط ، وتأثير ذلك على نسبة الاصطدامات الفعالة إلى مجموع الاصطدامات .

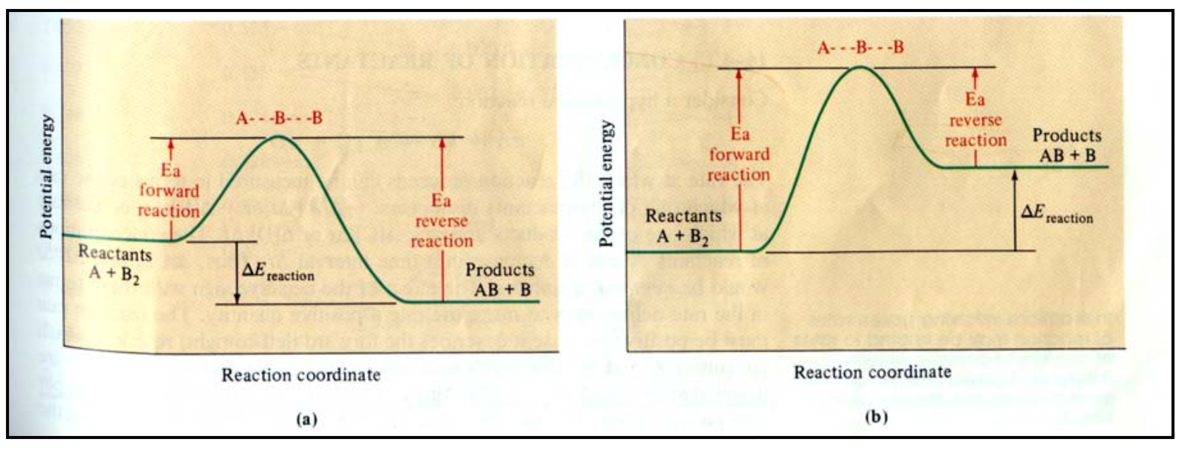
عندما اقتراب الجسيمات المتفاعلة من بعضها تبدأ إلكتروناتها الخارجية بالتداخل، هذا التداخل يؤدي إلى تنافر بين هذه الإلكترونات . كلما اقتربت الجسيمات المتفاعلة من بعضها ازداد تداخل إلكتروناتها وبالتالي ازدادت قوى التنافر بينهما . ازدياد قوى التنافر بين الإلكترونات الخارجية لجسيمات المواد المتفاعلة يؤدي إلى زيادة الطاقة الكامنة لجسيمات المواد المتفاعلة المتصادمة ، ولما كان مصدر الطاقة الكامنة هو الطاقة الحركية للجسيمات المتصادمة فإن الطاقة الحركية للجسيمات المتصادمة تقل تدريجياً أثناء اقتراب الجسيمات من بعضها البعض بينما تزداد الطاقة الكامنة لهذه الجسيمات المتصادمة ، عند وصول مستوى الطاقة الكامنة للجسيمات المتصادمة مستوى معيناً تبدأ الروابط الكيميائية الموجودة في المواد أو الجسيمات المتفاعلة بالتكسر أو التفكك مما يؤدي إلى التفاعل وتكوين مواد أو جسيمات جديدة .

أما إذا كانت الطاقة الحركية للجسيمات المتصادمة غير كافٍ لامتلاك الجسيمات المتصادمة الطاقة الكامنة اللازمة لحصول التفاعل فإن الجسيمات المتصادمة ترتد بعيداً عن بعضها البعض دون حدوث تفاعل، يسمى هذا النوع من التصادم بالتصادم المرن أو غير الفعال أو غير المثمر.

يتضح مما تقدم أن الجسيمات المتصادمة – بالإضافة إلى الاتجاه الوضعي الصحيح أو المناسب – يجب أن تمتلك حد أدنى من الطاقة الحركية حتى يكون تصادمها تصادم فعال أو مثمر، هذا الحد الأدنى من الطاقة يسمى بطاقة التنشيط (Activation Energy) ويرمز له بالرمز E_a .

يمكن فهم ما يجري أثناء التصادم بالاستعانة بالشكل، هذا الشكل يمثل العلاقة بين الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة والناتجة ومسار التفاعل للتفاعل النظري المتكون من خطوة واحدة .

$$A + B_2 \longrightarrow AB + B$$



(المصدر رقم ١)

في هذا الشكل الذي يسمى بمخطط الطاقة للتفاعل ، A + B2 يمثل مستوى الطاقي الأرضي لجسيمات المواد المتفاعلة A , B2 قبل الاصطدام ، أما AB + B يمثل المستوى الطاقي الأرضي للمواد الناتجة (نواتج التفاعل) .

فعند اقتراب الجسيمات المتصادمة A, B_2 من بعضها فإن طاقتها الحركية تتحول تدريجياً إلى طاقة كامنة ، ازدياد الطاقة الكامنة بشكل كافٍ يؤدي إلى تكوين المعقد النشط B...B A... (Activated Complex)، هذا المعقد يمثل الحالة التي تمتلك فيها الجسيمات المتصادمة الحد الأقصى من الطاقة الكامنة الضرورية لاتمام التفاعل ، تسمى هذه الحالة – حالة تكون المعقد النشط –

بالحالة الانتقالية ، وذلك لأن هذا المعقد ذو الطاقة العالية غير مستقر لذا سرعان ما يتفكك ليعطي نواتج التفاعل AB , A .

أي بعبارة أخرى فإنه حالة انتقالية وسطية تنتقل أو تتحول من خلاله المواد المتفاعلة إلى نواتج.
الفرق بين طاقة المعقد النشط $E_{A\text{-}B\text{-}B}$ والطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة E_{A+B2} يسمى بطاقة التنشيط (E_a).

$$E_a = E_{A\ldots B\ldots B} - E_{A+B2}$$

حيث يمكن تعريف طاقة التنشيط بأنها أقل مقداراً من الطاقة الحركية اللازمة التي يجب أن تمتلكها الجسيمات المتصادمة حتى تصل إلى الحالة الانتقالية وبالتالي إلى تكوين نواتج التفاعل .

كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة كلما كان التفاعل بطيئاً ، ويكون التفاعل سريعاً كلما كانت طاقة التنشيط صغيرة .

وبنفس الطريقة فإن طاقة التنشيط للتفاعل العكسي $[E_{a(r)}]$

$$AB + B \longrightarrow A + B_2$$

تساوي

$$E_{a(r)} = E_{A\ldots B\ldots B} - E_{AB+B}$$

نلاحظ من الشكل (a) ان الطاقة الكامنة لنواتج التفاعل الأمامي AB و B أقل من الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة (A, B2)، وعلى ذلك فإن الطاقة الحركية لنواتج التفاعل أكبر من الطاقة الحركية للمواد المتفاعلة، أي أن درجة حرارة التفاعل ترتفع أثناء التفاعل، أي أن التفاعل طارد للحرارة (ΔH = كمية سالبة) ، التغير في الإنثالبي (ΔH) للتفاعل الفرق في الطاقة الكامنة بين المواد الناتجة والمواد التفاعلية أو بتعبير آخر الفرق بين طاقة التنشيط للتفاعل العكسي وطاقة التنشيط للتفاعل الأمامي .

$$\Delta H = \Delta E = E_{a(r)} - E_a$$

أما في حالة الشكل (b) فإن الطاقة الكامنة للمواد الناتجة أعلى من الطاقة الكامنة للمواد المتفاعلة أو بعبارة أخرى $E_{a\,(r)}$ أكبر من E_a لذلك فإن التغير في الإنثالبي (ΔH) يساوي كمية موجبة ، أي التفاعل ماص للحرارة أما اذا كانت $E_{ar} = E_a$ فإن ΔH تساوي صفراً ، أي ليس هناك امتصاص أو انبعاث حراري .

أسـئلة :

س١ : ما المقصود بما يلي :

طاقة التنشيط ، المحفز المتجانس ، العملية غير المتجانسة ، رتبة التفاعل .

س ٢ : اكتب قانون سرعة التفاعل للتفاعل .

$$A + B \longrightarrow AB$$

مع العلم أن سرعة التفاعل تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة B فقط .

س٣: عدد العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل الكيميائي ، ثم اشرح باختصار تأثير كل واحد منها على سرعة التفاعل .

س٤ : وضح الفرق بين كل من :

(آ) : طاقة النشيط وحرارة التفاعل (الإنثالبي) .

(ب) : نظرية التصادم ونظرية الحالة الانتقالية .

س ٥ : استنتج رتبة التفاعل بالنسبة لكل مادة متفاعلة وكذلك رتبة التفاعل الكلي للتفاعلات التي قوانين سرعات تفاعلاتها هي:

(آ) : معدل سرعة التفاعل = $K\,[A]\,[B]^2$

(ب): معدل سرعة التفاعل = $K\,[\,B\,]$

(ج): معدل سرعة التفاعل = $K\,[\,A\,]\,\,[\,B\,]\,\,[\,C\,]$

س ٦ : اذا كانت سرعات التفاعلات أعلاه مقاسة بوحدة مول / لتر . ثانية ، فما هي وحدات ثابت السرعة (k) في التفاعلات أعلاه .

س ٧ : وضح بالرسم كيف يؤثر كل من الحفاز ودرجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيمائية .

س ٨ : ارسم منحنى الطاقة ومسار التفاعل .

(آ) التفاعل ماص للحرارة . (ب) لتفاعل باعث للحرارة .

س ٩: وضح على الرسميين السابقين (س ٨) كل من :
حرارة التفاعل وطاقة التنشيط ، طاقة المواد المتفاعلة ، طاقة المواد الناتجة .

س١٠: ما هي الشروط التي يجب توفرها لحدوث التفاعل الكيميائي حسب نظرية التصادم .

س ١٩ : لماذا لا تؤدي جميع التصادمات الحاصلة بين الجسيمات المتفاعلة إلى حصول تفاعل كيميائي .

س ١٢ : إذا كانت لديك المعلومات الآتية عن التفاعل .

$$A + 2B \longrightarrow C + {}_2D$$

عند درجة ٢٥م° . ما هو قانون سرعة التفاعل ؟

رقم التجربة	[A]	[B]	سرعة التفاعل الابتدائية (مول/ لتر. دقيقة)
١	0.10	0.10	4×10^{-4}
٢	0.30	0.30	1.2×10^{-3}
٣	0.30	0.10	4.0×10^{-4}
٤	0.40	0.20	8.0×10^{-4}

س ١٣ : وجد أن قانون سرعة التفاعل

$$2N_2O_{5\,(g)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2\,(g)}$$

هو

معدل السرعة = $K\,[N_2O_5]$

ما هي رتبة التفاعل الكلية (Overall Reaction Order) للتفاعل أعلاه.

س ١٤ : إذا كان لديك التفاعل التالي :

$$A + 2B \longrightarrow C + D$$

طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي (forward Reaction) تساوي ٧٤,٤ كليو جول وللتفاعل العكسي تساوي ٦١,٣ كيلو جول عند درجة حرارية ٢٥م° .

ارسم مخططاً يتضمن الطاقة الكامنة ضد مسار التفاعل . هل التفاعل هذا باعث أو ممتص للحرارة ؟

س ١٥ : تفاعل التهشم الحراري التالي :

$$C_2H_5Cl_{(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} + HCl_{(g)}$$

تفاعل من الرتبة الأولى ، وجد أن $A = 1.58 \times 10^{13}$ ثانية و طاقة التنشيط $(E_a) = 237$ كيلو جول / مول .

(آ): احسب قيمة ثابت السرعة النوعي (K)عند درجة حرارة الغرفة حرارة الغرفة (٢٥مْ)

(ب) : احسب قيمة ثابت السرعة النوعي (K) عند درجة حرارة ٢٣٧م° .

(ج): هل تستطيع أن تتوقع عند أي درجة حرارية سوف يكون التفاعل أسرع ؟ ولماذا ؟

س ١٦: اكتب علاقة أرهينوس مع شرح مبسط لجميع مكوناتها .

س١٧: يمكن تصنيف المحفزات إلى نوعين . اذكرهما مع معادلة كيميائية لكل نوع .

س ١٨: للتفاعل التالي .

$$F\,C1O_2 \longrightarrow FCIO + O$$

طاقة تنشيط تساوي ١٨٦ كيلو جول / مول قيمة ثابت السرعة النوعي (K) عند درجة ٣٢٢ م° يساوي 6.76×10^{-4} ثانية .

(آ): ما هي رتبة التفاعل ؟ ولماذا ؟

(ب): جد قيمة ثابت السرعة النوعي عند درجة ٢٥ م° .



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

الكيمياء العامة

أساسيات الكيمياء العضوية

أساسيات الكيمياء العضوية

٩



الجدارة:

دراسة الأسس العامة للكيمياء العضوية، مثل المجموعات الفعالة و دراسة أنواع المركبات العضوية من حيث التسمية و الخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

- معرفة المجموعات الفعالة في أغلب المركبات العضوية.
- تسمية المركبات العضوية الأساسية.
- تصنيف المركبات العضوية مثل الكحولات و الأمينات إلى أولية و ثانوية و ثالثية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٠ ٪.

الوقت المتوقع للدارسة:

أربع ساعات.

الوسائل المساعدة:

جهاز عرض رأسي Overhead projector

متطلبات الجدارة:

لا يوجد.

1-9: مقدمة:

الكيمياء العضوية من الممكن أن تعرف ببساطة بأنها كيمياء مركبات الكربون، وكلمة عضوية (organic) ناشئة من كون المركبات العضوية يمكن الحصول عليها فقط من مصادر نباتية وحيوانية، أي أنها تستمد من الكائنات الحية، وكان يعتقد أيضا بأنه لابد من وجود ما يسمى بالقوة الحية، التي توجد فقط في أجسام الكائنات الحية، نباتية كانت أو حيوانية لتصنيع المركبات العضوية، وبقى هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر wohler 1828 من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الامونيوم، كما في المعادلة التالية:

$$NH_4OCN \xrightarrow{\Delta} H_2N - \overset{\overset{O}{||}}{C} - NH_2$$

سيانات الأمونيوم　　　　يوريا

وبعد تلك التجربة أصبح واضحا أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية، كما أنه يمكن تصنيفها في المختبر.

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن يزيد على ثلاثة ملايين مركب، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية، كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل عام، ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيسي من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر.

ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جدا في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته، فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات، كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والأنزيمات والهرمونات وغيرها، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها والوقود الذي نستعمله في المصانع، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط والبلاستيك والمبيدات الحشرية والأسمدة والمتفجرات وغيرها.

ويعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية، ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية، وقد بني هذا التقسيم على مفهوم المجموعة الوظيفية (Functional Groups)، والمجموعة الوظيفية هي الجزء الفعال من المركب

العضوي الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثيراً من الخواص الفيزيائية للمركب، فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الكحولات على سبيل المثال هي مجموعة الهيدروكسيل OH– مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3، وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية و الخواص الكيميائية، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية.

2-9 : الهيدروكربونات: Hydrocarbons

هي مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئيا إلى صنفين رئيسيين:

أولاً - هيدروكربونات أليفاتية:

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الأليفاتية إلى مجموعتين، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها.

وهاتان المجموعتان هما:

أ ـ الهيدروكربونات المشبعة Saturated

وتحتوي على روابط كربون - كربون مفردة فقط وتسمى ألكانات alkanes مثل .

Ethane $CH_3 - CH_3$

ب ـ الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated

وتحتوي على روابط كربون - كربون متعددة، وتشمل الألكينات Alkenes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة ($C=C$) والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($C \equiv C$) والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعددة، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيا.

ثانياً - الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons

وتشمل البنزين ومشتقاته والهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالنفثالين $C_{10}H_8$ وغيرها.

3-9: الألكانات: Alkanes

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين، وتوجد في الغاز الطبيعي والبترول.و أول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحلل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحيانا البرافينات.

الصيغة الجزيئية العامة:

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية C_nH_{2n+2}حيث n عدد صحيح موجب (n = ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ .... الخ) ويدل n على عدد ذرات الكربون. وتبين الصيغة الجزيئية هذه أن هذه المركبات مشبعة، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون.

تسمية الألكانات:

أن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (ane-) والألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من عدد ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (ane-)، وفيما يلي جدول (١-١٠) يوضح ذلك.

الصيغة	اسم المركب	n
CH_4	ميثان	Methane
CH_3CH_3	إيثان	Ethane
$CH_3CH_2CH_3$	بروبان	Propane
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	بيوتان	Butane
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	بنتان	Pentane
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	هكسان	Hexane
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	هبتان	Heptane
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	أوكتان	Octane
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	نونان	Nonane
$CH_3\ (CH_2)_8CH_3$	ديكان	Decane

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثلين methylene

ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية

مثال ١: C_4H_8 Butane

$CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3$ (مع فرع CH_3 على ذرة الكربون الوسطى) — بيوتان -إيزو Isobutane

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ — بيوتان عادي n-Butane

مثال ٢: C_5H_{12} Pentane

$CH_3\text{-}C\text{-}CH_3$ (مع فرعي CH_3 على ذرة الكربون الوسطى) — Neopentane بنتان - نيو

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ — n-Pentane بنتان عادي

$CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (مع فرع CH_3 على ذرة الكربون الثانية) — Isopentane بنتان - أيزو

مجموعة الألكيل (-R) Alkyl Group

مجموعة الألكيل (-R) عبارة عن ألكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة Methyl CH_3 ميثيل، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل(CH_3CH_2-) Ethyl .

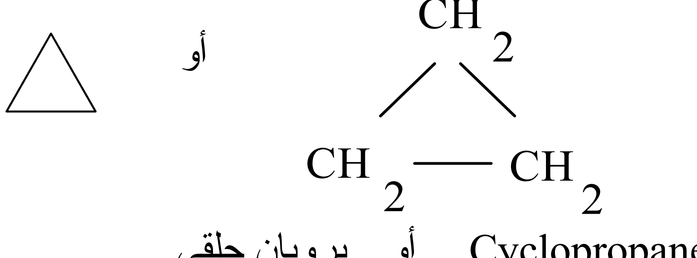
ويبين الجدول (٢-١٠) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية.

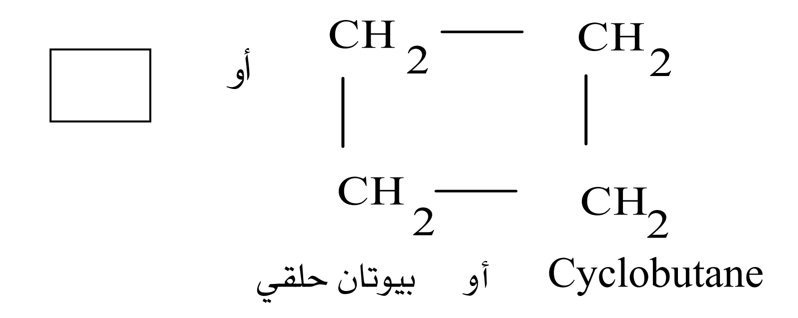
الجدول رقم (٢-١٠) أسماء مجموعات الألكيل الشائعة.

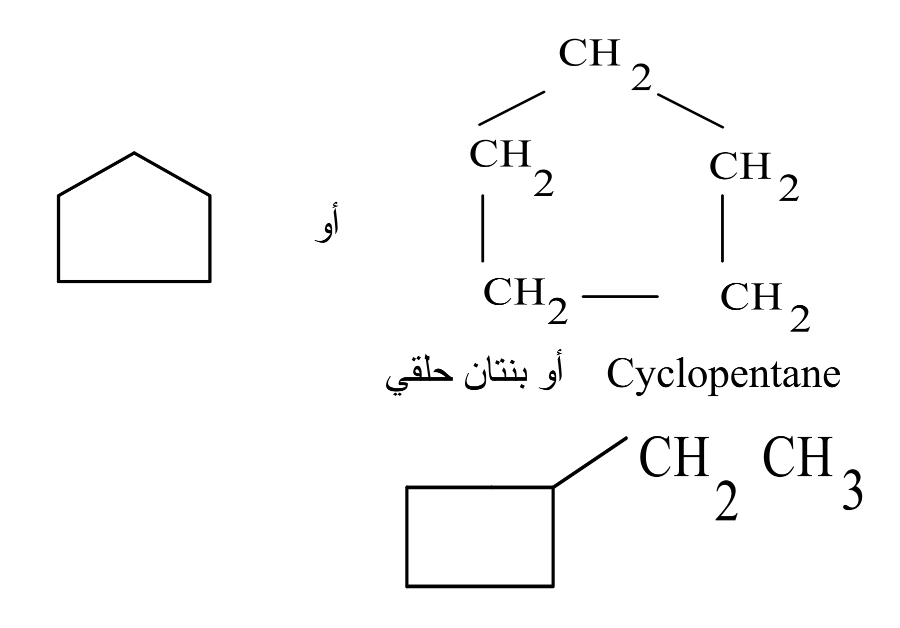
الالكان	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	اسم مجموعة الألكيل
Methane CH_4	CH_3-	Methyl
Ethane CH_3CH_3	CH_3CH_2-	Ethyl
Propane $CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2$-	n-Propyl
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-Butane	CH_3-CH-CH_3 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- CH_3CH(-)CH_2CH_3	Isopropyl n-Butyl Sec-Butyl
CH3 | CH3-CHCH3 Isobutane	CH_3 | CH_3CHCH_2- CH_3C(-)(CH_3)(CH_3)	Isobutyl Tert-butyl

تسمية الألكانات الحلقية **Cycloalkanes**

وتسمى بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة.







Ethylcyclopropane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة بإتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، التي تعرف بقواعد **IUPAC**

(International Union of Pure and Applied Chemistry)

وهذه القواعد هي:

١. تعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (ألام) أما المجموعات الإلكيلية الجانبية فتعد فروعا أو بدائل.

٢. ترقم السلسلة الأساسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام، ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) و أخيرا اسم المركب الأساسي، ويختم الاسم بالمقطع ane ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الالكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي

$$\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH_2}\overset{3}{\underset{|\atop CH_2CH_3}{CH}}\overset{4}{CH_2}\overset{5}{CH_2}\overset{6}{CH_3}$$

3-Ethyl hexane

٣. إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات المتشابهة)على طول السلسلة الكربونية الرئيسية، تستخدم المقاطع penta, tetra, tri, di وهكذا لتدل على التكرار أي اثنين، ثلاثة، أربعة أو خمسة.....إلخ، وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة، وهذا إذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي:

$$\overset{5}{CH_3}-\underset{CH_3}{\overset{4}{CH}}-\overset{3}{CH_2}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{2}{C}}}-\overset{1}{CH_3}$$

2, 2, 4-Trimethyl Pentane

٤. إذا اتصلت عدة بدائل الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي مثال:

CH_2CH_3

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH - CH - C - CH_2 - CH_3$$
8 7 6 5 4 3 2 1
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \quad CH_3 \quad CH_2CH_3$$
3, 3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

٥. عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية، تصبح أولوية الترقيم للسلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي:

7 6 5 4 3 2 1
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$
$$CH_3 \qquad CH_2CH_3$$
3-Ethyl-5-Methylheptane

٦. إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة كيلية ذات فروع أخرى متشعبة فانه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته، إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدلا من المقطع (ane)كما أنه يتم ترقيمه ابتداء من

ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الام مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي:

$$CH_3 \quad CH_3$$
$$CH\text{-} \; CH \;\text{-}CH_3$$
$1^\backslash \quad 2^\backslash$
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$
1 2 3 4 5 6 7 8
$$CH_2$$
$$CH_3$$
3-Ethyl-4(1$^\backslash$, 2$^\backslash$, Dimethylpropyl) nonane

٧. إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل فجميع البدائل (المجموعات) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريق الحروف الأبجدية ، ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل (المجموعات) غير الالكيلية:

-F Fluoro	$-NO_2$	Nitro
-Cl Chloro	$-NH_2$	Amino
-Br Bromo	-CN	Cyano
-I Iodo		

مثال:

```
        Br
        |
CH3-CH-CH-CH-CH3
5    |4   3   |2   |1
     CH3      Cl
```

3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعات فإن البادئة -iso وكذلك البادئة -neo تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي -sec-, tert وكذلك tri, di فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الأبجدية.

الخواص الفيزيائية للألكانات:

الألكانات مركبات غير قطبية (nonpolar) تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في الحالة الصلبة.

أما فيما يتعلق بالذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون ، حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والالكانات اقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها.

مصادر الألكانات:

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات، و الهيدروكربونات بشكل عام. إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان و البروبان و البيوتان، أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة، وتشكل الهيدروكربونات معظمها.
ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير (Refining)، ألا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

4-9: الألكينات:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة(C =C)، وتسمى أحيانا بالأوليفينات (Olefins)، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هيC_nH_{2n},
وللألكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وابسط عضو في عائلة الألكينات هو الإيثيلين C_2H_4

```
H           H
  \       /
    C = C
  /       \
H           H
```

تسمية الألكينات:

أ- التسمية الشائعة

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني Alkane بالمقطع ylene- ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

Alkane الألكان	Alkene الألكين
Ethane $CHCH_3$	Ethylene CH_2=CH_2
Propane $CH_3CH_2CH_3$	Propylene CH_3-CH=CH_2
n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$	α-Butylene CH_3CH_2CH=CH_2 B-Butylene CH_3CH=$CHCH_3$
Isobutane CH_3-CH-CH_3 (with vertical bond below C)	Isobutylene CH_3-C=CH_2 (with vertical bond below C)

CH_3	CH_3

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الإيثيلين $CH_2{=}CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة $-CH{=}CH_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:

$CH_2{=}CH-C_6H_{11}$ (cyclohexane ring on CH) — Vinyl cyclohexane

$CH_2{=}CH-Br$ — Vinyl bromide

$CH_2{=}CH-Cl$ — Vinyl chloride

أما المركبات المشتقة من البروبلين $CH_3CH{=}CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (Allyl group) مثال

$CH_2(Cl)-CH{=}CH_2$ — Allyl chloride

ب ـ التسمية النظامية IUPAC

عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام آيوباك للتسمية (IUPAC) (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

١ - تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
٢ - لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane- الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهايةene-.
٣ - ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواقعها.
٤ - حيث أن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين، فانه يتم اختيار اقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة، كما يتضح من المثال التالي:

5 4 3 2 1

$CH_3\ CH\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3$ (with CH_3 attached to C-4)

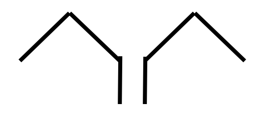
4- Methyl -2- Pentene

أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة

$CH_3CH_2CH\text{=}CH_2$	$CH_3\text{-}CH\text{=}CH_2$	$CH_2\text{=}CH_2$
1- Butene	Propene	Ethene

$CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2$ (with Cl attached to the first carbon)

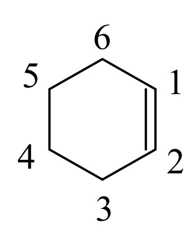
3-Chloro -1- Propene



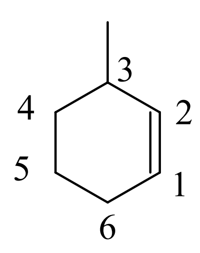
2- Ethyl -1-Butene

٥ - تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابطة المزدوجة بين ذرة الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم، وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطى المجموعة البديلة أصغر الأرقام.

٦ -



Cyclohexene
(1-cyclohexene وليس)

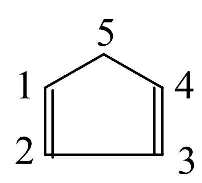


3-Methyl cyclohexene
(1-cyclohexene وليس)

٧ - تستخدم المقاطع tetra, tri, di.... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع -ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة

$\overset{5}{CH_2}=\overset{4}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{C}(=\overset{1}{CH_2})-CH_2CH_3$

2-Ethyl,1,4-Pentadiene



1,3-cyclopentadiene

1,3,6-Heptatriene

٨ - إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في (2-Butene,1-Butene) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-Butene هما:

Trans-2-butene

cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق)في الاتجاه نفسه، يسمى المركب (cis- سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans، والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية، فدرجة غليان cis-2-butene على سبيل المثال، ٣,٧ْم ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ْم.

الخواص الفيزيائية للالكينات:

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي، في درجات غليانها وذائبيتها، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون، وهناك اختلاف بين الألكينات والألكانات، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما الألكانات لا تذوب في هذا الحمض.

5-9: الألكاينات: Alkynes

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون *كربون ثلاثية* ($-C \equiv C-$).
والصيغة الجزيئية للألكاينات هي C_nH_{2n-2}، وابسط الألكينات المعروفة هو غاز الإسيتيلين C_2H_2، والشكل الهندسي للجزيئ خطي بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجن. أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم. ويحترق غاز الإسيتيلين مع الأكسيجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ْم، ولهذا السبب يستعمل غاز الإسيتيلين في أعمال اللحام.
يتم تحضير الإسيتيلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaC2 الناتج بالماء.

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\,c^{\circ}} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

تسمية الألكاينات:

يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (أي نظامIUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الإستيلين كمرجع لبعضهما ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، والإستيلين هو اسم شائع لأصغر جزيء الكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للالكينات ألا أن النهاية yne-تحل محل النهايةene- كما يتضح من الأمثلة التالية:

$CH \equiv CH$	$CH_3C \equiv CH$	$CH_3\,CH_2C \equiv CH$	
Acetylene	Methyl acetylene	Ethyl acetylene	تسمية شائعة
Ethyne	Propyne	1-Butyne	تسمية نظامية

أمثلة على التسمية النظاميةIUPAC

$CH_3\,C \equiv C\,CH_3$

2-Butyne

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3CH\text{-}CH\text{-}C \equiv C\text{-}CH_2CH\text{-}CH_3 \\ | \\ Cl \end{array}$$

3-Chloro-2,7-dimethyl-4-Octyne

$CH \equiv C\text{-}C \equiv CH$

1,3-Butadiyne

وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ اقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي yne– مسبوقة بالرقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبوقا بالاسم الدال على وجود alkene

$HC \equiv CH\ \text{-}CH_2\text{-}CH = CH_2$

1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطعyne- بصفة دائمة

$HC \equiv C\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$

3-Penten-1-yne

الخواص الفيزيائية للألكاينات:

الألكاينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجات غليانها، فمثلا نجد أن المركبات من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة.

9-6: المركبات الأروماتية Aromatic Compounds

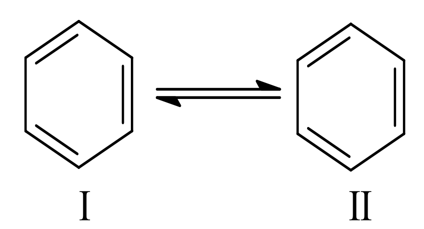
مقدمة:

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموما على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة. قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرات أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأكسيجين والنيتروجين والكبريت.

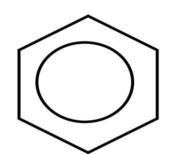
يستعمل المصطلح أروماتي (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل $-COOH$, $-OCH_3$, $-COOCH3$ .... إلخ. متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزيئيةC_6H_5- ألا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوي على الحلقة نفسها C_6H_5- ، وهذه إما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي.

تركيب البنزين:

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية، وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة. والبنزين جزيء مستو، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة، وجميع روابط كربون _ كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ ١,٣٩ A ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $C = C$ (١,٣٢ A) وأقصر من الرابطة المفردة C-C (١,٥٤ A)، وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكيوليه Kekule كما يلي:



ويمثل الشكلان I و II بنائي رنين. والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I و II. لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي منتظم وبداخله حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير ممركزة أو منتشرة



Delocalized.

الخاصية الأروماتية:

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية:

١ - أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر.

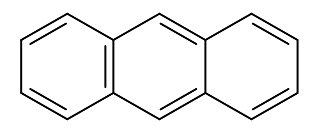
٢ - أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة.

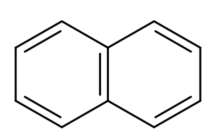
٣ - ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة.

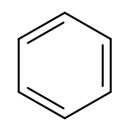
٤ - أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة او المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث (..... ,$n=0, 1, 2, 3$). فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة ثلاث روابطπ) تتمشى مع القانون حيث أنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا ٦ كما يلي

$$(4*1+2) = 6\ \pi\ e"s$$

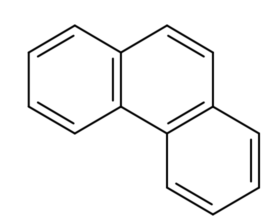
هذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :


Anthracene

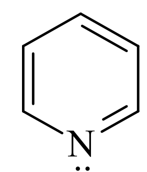

Naphthalene


Benzene

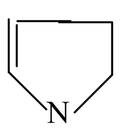
n = 1 n = 2 n = 3

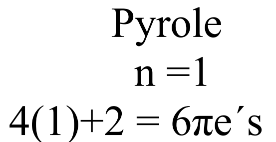


Phenanthrene
n = 3
4(3)+2 = 14πe´s

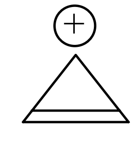


Pyridine
n = 1
4(1)+2 = 6πe´s

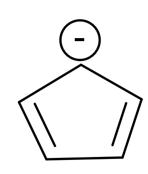




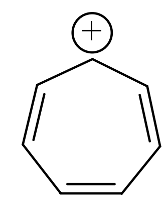
Pyrole
n =1
4(1)+2 = 6πe´s



n = 0
4(0)+2=2 πes

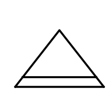


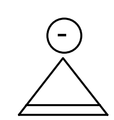
n =1
4(1)+2=6 πes

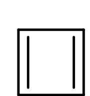


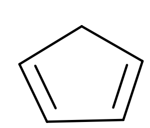
n =1
4(1)+2=6 πes

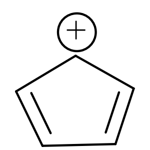
ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية











الخواص الفيزيائية للبنزين:

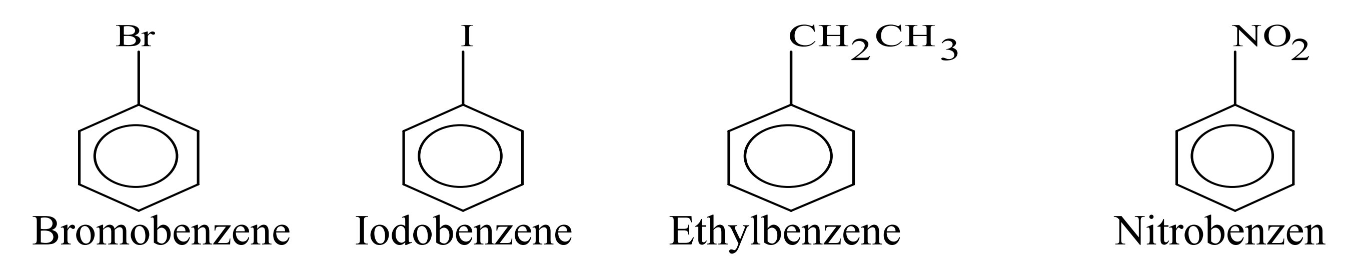
البنزين سائل عديم اللون، وذو رائحة عطرية مميزة، يغلي عند ٨٠ْم وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٤,٥ ْم، وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه جزيئا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط ألا أنه نسبيا أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π.

تسمية مشتقات البنزين:

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي:

١. عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي:

جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولا ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين.

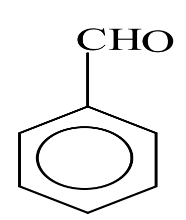


Bromobenzene Iodobenzene Ethylbenzene Nitrobenzen

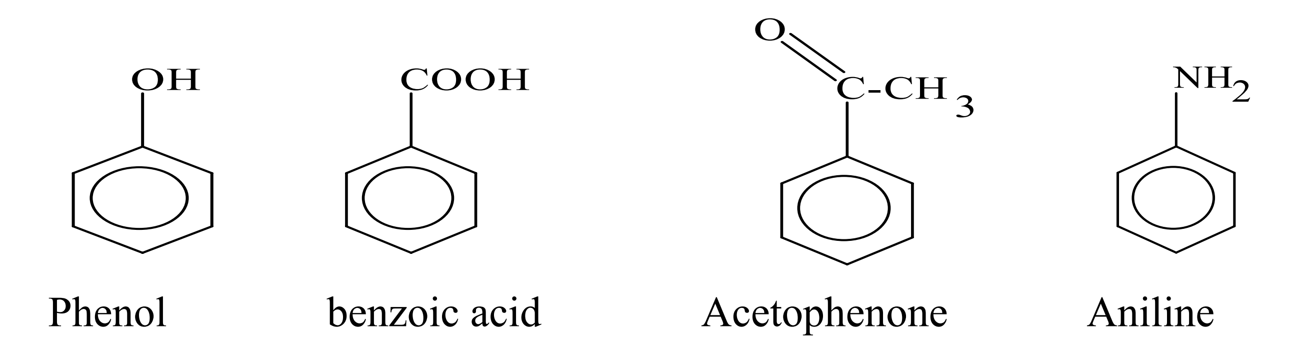
و قد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل:

CH_3 | $CH{=}CH_2$ | $CH_3—CH—CH_3$

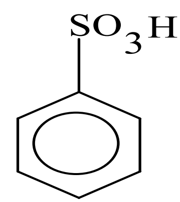
Toluene Styrene Cumene



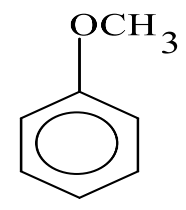
benzaldehyde



Phenol benzoic acid Acetophenone Aniline

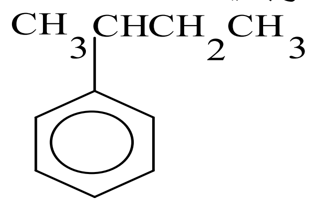


Benzenesulfonic acid

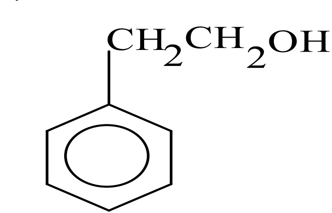


Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبط بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط.

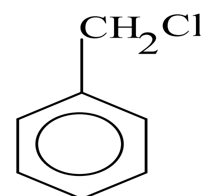


2-Phenylbutane

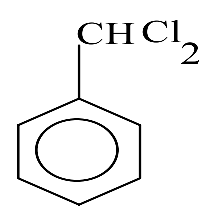


2-Phenylethanol

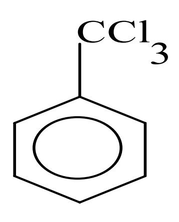
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal أما حين تستبدل ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

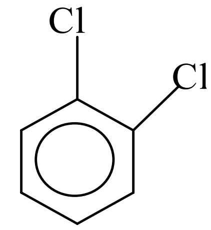


Benzalchloride



Benzotrichloride

٢- عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فانه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة. ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (o) Ortho وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع (m) Meta أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع (p) Para. وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية. ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene، أو قد تذكر مجموعة واحدة، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين، كما في الأمثلة التالية:

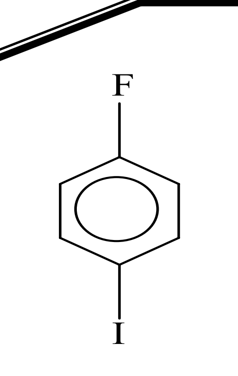


o-dichlorobenzene

CH_2CH_3

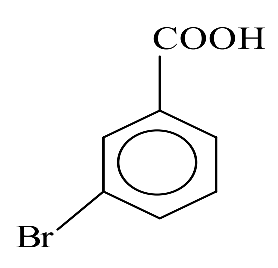
Cl

m-chloroethylbenzene

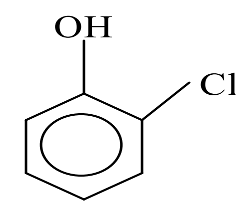


p-fluoroiodobenzene

m-nitrotoluene



m-bromobenzoic acid



o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي CH_3- فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي:

o-xylene

m-xylene

p-xylene

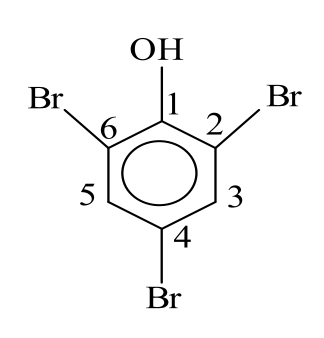
٣. أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين

1,2,3-trichlorobenzene

وليس(1,2,6-trichlorobenzen)

3-chloro-5-fluronitrobenzene

(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



2, 4, 6-tribromophenol

(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

2, 4, 6-trinitrotoluene(TNT)

(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

مصدر المركبات الأروماتية:

يوجد البنزين مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري. وقطران الفحم الناتج من تكثف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الإتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركبات الإليفاتي إلى مركب أروماتي، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.

$$CH_3(CH)_5CH_3 \xrightarrow[Pt / 400\ C^o]{Al_2O_3 - CrO_3 / 500\ C^o} \text{Toluene} + 4H_2$$

$$\text{Methylcyclopentane} \xrightarrow[550C^o]{Al_2O_3 - Pt} \text{Benzene} + 3H_2$$

7-9: الكحولات والفينولات Alcohols and Phenols

مقدمة:

الكحولات والفينولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيلOH- ، يأخذ الغول الصيغة العامة ROH ، ويأخذ الفينول الصيغة ArOH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين أما بمجموعةR أو Ar ، تعبرR عن مجموعة الكيلية وتعبر Ar عن مجموعة اريلية ، أي أنه في حالة الأغوال تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة sp^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعةsp^2 ، لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل ضمن مركبات الكحولات، هذا وقد تحتوي المجموعة الالكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة اروماتية أو مجموعات أخرى، ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة.

تصنيف الكحولات:

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الالكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل، كما يتضح من التراكيب التالية:

كحول أولي	كحول ثانوي	كحول ثالثي
Primary 1^0	Primary 2^0	Primary 3^0
H (أعلى) ، R— C —OH ، H (أسفل)	H (أعلى) ، R— C —OH ، R (أسفل)	R (أعلى) ، R— C —OH ، R (أسفل)
ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرتي هيدروجين و مجموعة الكيل R	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- تحتوي على ذرة هيدروجين و مجموعتي الكيل	ذرة الكربون التي تحمل مجموعة OH- لا تحتوي على ذرات هيدروجين ولكن تحتوي على ثلاث مجموعات الكيل

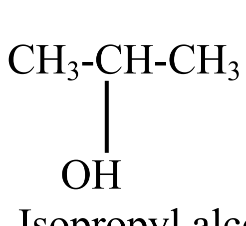
تسمية الكحولات:

هناك طريقتان للتسمية وهما ، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC.
والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة.

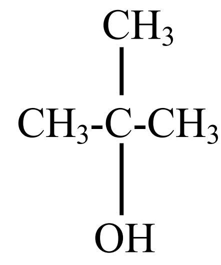
أ. التسمية بالطريقة الشائعة:

ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول

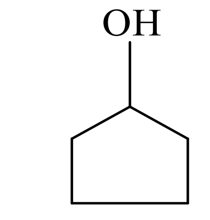
CH_3OH	CH_3CH_2OH	$CH_2 = CH\text{-}CH_2OH$
Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Allyl alcohol



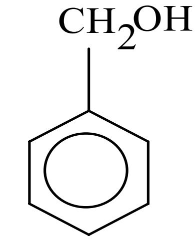
Isopropyl alcohol



Tert -Butyl alcohol



Cyclopentyl alcohol



Benzyl alcohol

ب. التسمية النظامية (حسب قواعد آيوباك)

١ - يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيلOH- كمركب الكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهاية(e) وتستبدل بالمقطع ol–
مثال:

CH_3OH	CH_3CH_2OH
Methanol	Ethanol

٢ - ترقم السلسلة بحيث تعطي ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH– أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة

الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطى الرقم ١ بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية:

$CH_3CH_2CH_2OH$

1-Propanol

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)-CH_3$

2-Pentanol

Cyclohexanol

$CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH(OH)CH_3$

4-Ethyl-2-hexanol

$CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_2Br)CH_2OH$

2-(2-Bromo ethyl)-1-Pentanol

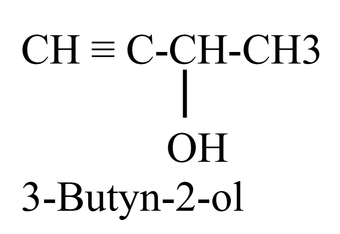
٣ - إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى و لو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة، هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية.

$CH_2 = CH-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

4-Methyl -1-penten-3-ol

$CH_3CH(OH)-C(CH_2CH_3) = CH_2$

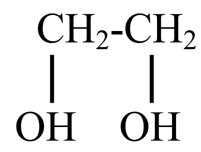
3-Ethyl-3-buten-2-ol



3-Butyn-2-ol

OH
CH3
4-methyl-2-cyclohexenol

٤ - إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع tetra,tri,di قبل المقطع ol– للإشارة إلى عدد تلك المجموعات، وبعضها له أسماء شائعة.

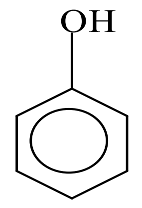


1, 2-Ethanediol تسمية نظامية
Ethylene glycol تسمية شائعة

CH_2 -CH -CH_2
OH OH OH
1, 2, 3-Propantriol
Glycerol or glycerene

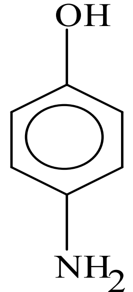
تسمية الفينولات:

تتم تسمية مشتقات الفينول بانتمائها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وتسمى أيضا بأسماء مختلفة، فمثلا تعتبر مجموعة OH– في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي كما في مركب البنزالدهيد وحمض البنزويك، وقد تأخذ أسماء شائعة أخرى كالكريزول كما يتبين من الأمثلة التالية:



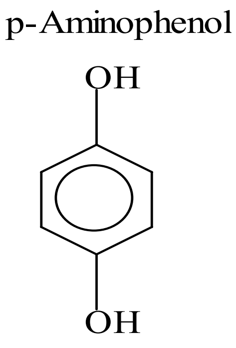
Phenol

OH
Br
m-Bromophenol



p-Aminophenol

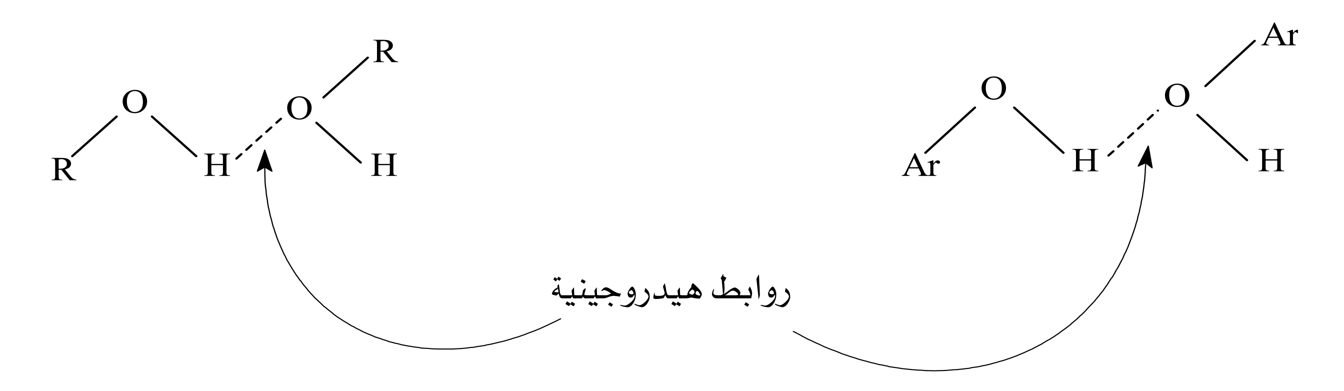
OH
COOH
o-Hydroxy benzoic acid
(Salicylic acid)



Hydroquinone

الخواص الفيزيائية للكحولات والفينولات :

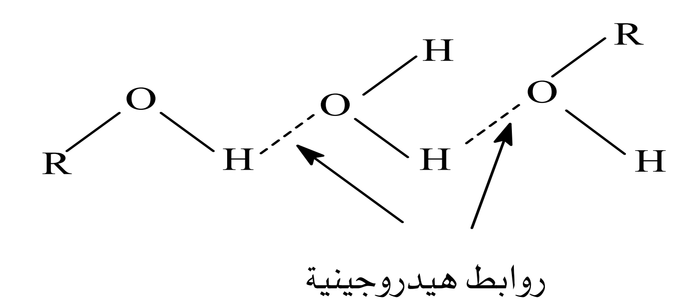
ترتبط جزيئات الكحول أو الفينول بعضها ببروابط هيدروجينية ، و تنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبية الكهربية مثل الفلور الأكسجين والنيتروجين. لذلك تتميز الكحولات والفينولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب)، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.



وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزيئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والأخر البروبان.

	Propane	Ethanol
الوزن الجزيئي	٧٨ ْم	٤٦جم/مول
درجة الغليان	-٤٢ ْم	٤٤جم/مول

وتستطيع الكحول والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه، فالكحولات الصغيرة مثل الغول الأيثيلي تمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتا.



8-9 : الإيثرات Ethers

مقدمة :

تأخذ الإيثرات الصيغة العامة $R\text{-}O\text{-}R^1$ حيث تعبر $R^1\text{-}R$ عن مجموعتي ألكيل أو مجموعة أريل أو عن مجموعة الكيلية ومجموعة أريلية. وتنقسم إلى قسمين:

إيثرات متماثلة عندما تكون المجموعة R مماثلة للمجموعة R^1 ، والقسم الأخر إيثرات غير مماثلة وهذه تنشأ عندما تكون المجموعتان مختلفتين.

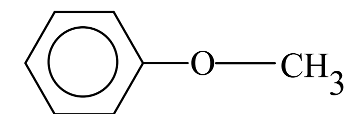
تسمية الإيثرات :

في تسمية الإيثرات حسب الطريقة الشائعة يتم ذكر المجموعات حسب ترتيبها الأبجدي ثم تضاف كلمة إيثر Ether ، أما إذا كان الإيثر مماثل أي المجموعتان متشابهتان فانه يكفي تسمية مجموعة واحدة.

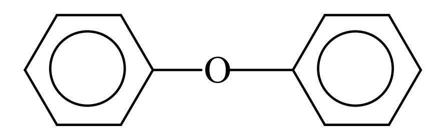
CH_3OCH_3
Methyl ether

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
Ethyl ether

$CH_3OCH_2CH_3$
Ethyl methyl ether



Methyl phenyl ether
(Anizole)



Phenyl ether

أما الإيثرات الأكثر تعقيدا فتسمى حسب نظام آيوباك (IUPAC) للتسمية ، وذلك باعتبار R-O- مجموعة بديلة تعطي إما لفظ الكوكسي (Alkoxy)عندما تكون R مجموعة الكيلية ، أو لفظ أرايلوكسي (Aryloxy) عندما تكون R مجموعة أريلية كما يتضح من الأمثلة التالية:

$CH_3CH_2CHCH_3$ (with OCH_3 on C-2)
2-Methoxy butane

OCH_2CH_3 (on cyclohexane)
Ethoxy cyclohexane

Br—C_6H_4—OCH_2CH_3
P-Bromophenoxy ethane

هذا ويستخدم لفظ (oxa) لأكسجين الرابطة الإيثرية في نظام آيوباك للتغلب على بعض مشكلات التسمية.

وترقم السلسلة الأطول بما فيها ذرات الأكسجين كما يتضح مما يلي:

```
 1     2  3    4     5   6     7    8   9
 CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-O-CH3
 |
Cl
```

1- Chloro-2, 5, 8 –trioxanonane

وهناك تسميات نظامية خاصة بالإيثرات الحلقية من أمثلتها ما يلي:

	O / CH_2 — CH_2	O	O	O	O, O
نظامية خاصة	Oxirane epoxide	oxetane	Oxlane	Oxane	1,4-Dioxane
تسمية شائعة	Ethylene oxide	Trimethylene oxide	Tetrahydro furan (THF)	Tetrahydro pyran	1,4-Dioxacyclohexane

الخواص الفيزيائية للإيثرات:

تمتاز الإيثرات بالقطبية، وبالرغم من ذلك فإن درجات غليان الإيثرات أدنى بكثير من درجات غليان الكحولات، التي تقاربها في الوزن الجزيئي، وذلك لعدم وجود الروابط الهيدروجينية في الإيثرات. بينما تتقارب درجات غليان بعض الإيثرات ودرجات غليان المركبات الألكانية التي تقاربها في الوزن الجزيئي.

والإيثرات شحيحة الذوبان في الماء، لكنها تذوب في الكحولات، وفي كل المذيبات غير القطبية، وإذا قدر لبعض الإيثرات الدنيا، أن تذوب بعض الشيء في الماء، فلان هيدروجين الماء يرتبط بالزوج الإلكتروني الحر الذي على أكسجين الإيثر وذلك برابطة هيدروجينية جسرية على النحو التالي:

```
R
  \
   O ----- H
  /          \
R             O              R
             /              /
           H  ---------- O
                            \
                             R
```

وفيما يلي جدول يوضح مقارنة بين الكحولات والإيثرات والألكانات من حيث درجة الغليان والذوبانية:

التركيب	الاسم	الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية
CH_3CH_2OH	Ethanol	٤٦	٧٨ °م	يذوب
CH_3OCH_3	Methyl ether	٤٦	-٢٤ °م	يذوب جزيءا
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	٤٦	-٤٢ °م	لا يذوب

استعمالات الإيثرات وأخطارها:

تستعمل الإيثرات لأغراض عديدة فهي إما أن تستخدم كمذيبات (خاصة في استخلاص المركبات العضوية من المحاليل المائية) أو كمخدر أو كمواد مبردة أو ملطفة لحرارة الجسم، وكذلك تستخدم كمادة تضيف إلى غيرها نكهة معينة.

ومع أن الإيثرات مركبات ثابتة كيميائيا ألا أنه يجب الحذر عند تداولها لأن تعرضها للهواء لمدة طويلة (خاصة الإيثرات الأليفاتية) يتسبب في تفاعلها ببطء مكونة مادة فوق الأكسيد (Peroxide) التي تنفجر بسهولة.

ويمكن الكشف عن وجود فوق الأكسيد بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4$ إلى الإيثر الذي يعتقد احتوائه على فوق الأكسيد ، حيث يعطى أيون الحديد الثلاثي Fe^{+++}،ومن خصائص هذا الأيون أنه يكون معقدا ذو لون أحمر عند إضافة أيون الثيوسيانات إليه كما يلي:

$$Peroxide + Fe^{+++} \xrightarrow{scn^-} Fe(SCN)_3$$

هذا ويتم تجفيف الإيثر من أثار الماء و الكحول وفوق الأكسيد بطريقة مختلفة منها :

١ - تقطيره بوجود الصوديوم والبنزوفينون (إذ أن مجرد تقطير الإيثر بدون تجفيف إلى نهايته يؤدي إلى الانفجار بسبب وجود فوق الأكسيد)

٢ - استخدام فلز الصوديوم كمجفف فقط.

٣ - استخدام حمض الكبريت المركز في درجة حرارة منخفضة نسبيا.

9-9 : الألدهيدات والكيتونات Aldehydes and Ketones

تحتوي الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل $O=C<$ كمجموعة وظيفية.

والصيغة العامة للالدهيدات هي: R(Ar)-C-H حيث R مجموعة الكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة اروماتية، بينما تأخذ الكيتونات الصيغة العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ حيث R^1, R مجموعتا الكيل أو أريل.

تسمية الألدهيدات والكيتونات:

تتم تسمية الألدهيدات والكيتونات بطريقتين، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC.

الطريقة الشائعة

أولا - الألدهيدات

يشتق اسم الالدهيد الاليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتينic acid– (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ الدهيد (aldehyde) كما يتضح من تسمية بعض الألدهيدات البسيطة.

Formic acid	الحمض المطابق	$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ Formaldehyde
Acetic acid	الحمض المطابق	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ Acetaldehyde

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون (C-C-C-C = O). فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة كما يتضح من المثال التالي:

$$CH_3-\underset{\beta}{\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{CH}}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

α ,β - Dimethylvaleraldehyde

ثانيا -الكيتونات

أما الشائع في الكيتونات فتذكر أولا أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة Ketone:

$$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$$

Dimethyl ketone
(Acetone)

$$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}CH(CH_3)_2$$

methyl isopropyl ketone

هذا ويظهر لفظ phenone في آخر أسماء بعض الكيتونات التي تحتوي على مجموعة الفينل phenyl ويتم ذلك بإسقاط ic acid- (أو oic acid-) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$C_6H_5\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$$

Acetophenone

$$C_6H_5\text{-}C(=O)\text{-}C_6H_5$$

Benzophenone

التسمية النظامية:

أولا -الألدهيدات

يتم استبدال الحرف e- في اسم الالكان المقابل بالمقطع al- للدلالة على المجموعة الألدهيدية، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدهيدية، وتذكر المجاميع البديلة أولا.. ومرتبة أبجديا بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها. ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعا لها هذه المركبات من الامثلة التالية:

$$CH_3 - C(=O) - H$$

Ethanol

$$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - C(=O) - H$$

3-Methyl butanal

وعندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنزالدهيد وتولو الدهيد وغيرها كأساس للاسم

C—H
Benzaldehyde

CH_3 C—H
p-tolualdehyde

ثانيا -الكيتونات

لا تختلف تسمية الكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحتوي مجموعة الكربونيل، ويستخدم المقطع one- (بدلا من ٩١ -) محل الحرف e- في اسم المركب الألكاني. هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية.

$CH_3—C(=O)—CH_3$
Propanone

Cyclopentanone

$CH_2=CH—C(=O)—CH_3$
3-buten-2-one

الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيتونات:

الألدهيدات والكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية ($\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$).

لذلك فدرجات غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، ألا أن درجة غليان الألدهيدات والكيتونات اقل من درجة غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات والكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها.

وتذوب الألدهيدات والكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.

$$>C=O \cdots\cdots H-O-H$$

روابط هيدروجينية

الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات والكيتونات:

من الألدهيدات المهمة، الفورمالدهيد، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى (Formalin) (٣٧٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافظة. أما الأسيتالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى. ومن الكيتونات المهمة والواسعة الانتشار، الأسيتون، وهو سائل يغلي عند ٥٦ °م، ويذوب في الماء بجميع النسب، كما يستعمل مذيبا قطبيا جيدا لكثير من المركبات العضوية.

10-9: الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها Carboxylic acids and their derivatives

مقدمة :

الأحماض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (-COOH) كمجموعة وظيفية. وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل (C = O) والهيدروكسيل (-OH).وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الأحماض الأليفاتية، بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الأحماض الأروماتية.

تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

أولا -التسمية الشائعة:

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الأحماض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والأسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية، كما موضح في الجدول التالي:

الاسم الشائع	الصيغة	المصدر
Formic acid حمض النمل	$HCOOH$	من كلمة Formica،والتي تعني باللاتيني النمل.
Acetic acid حمض الخل	CH_3COOH	من كلمة Acetum ، والتي تعني الخل، إذ إن حمض الخل هو الذي يسبب الطعم اللاذع للخل.
Butyric acid حمض الزبدة	$CH_3(CH_2)_2COOH$	من كلمة Butyrum ، وتعني الزبدة الفاسدة.

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الحموضة، واستخدمت الحروف β, γ..... α,إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل

مثال:

$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$	
2,3-Dimethylbutanoic acid	تسمية نظامية
α , β-Dimethylbutyric acid	تسمية شائعة

ثانيا -التسمية النظامية **IUPAC** :

يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقبل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل. أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي:

$CH_3-CH(Br)-COOH$

2-Bromopropanoic acid

$CH_3-C(=O)-OH$

Ethanoic acid
(Acetic acid)

$C_6H_{11}-COOH$

Cyclohexane
Carboxylic aci

$CH_3-C(CH_3)=CHCOOH$

3-Methyl-2-butenoic acid

ثالثا -حالات خاصة:

١ - الأحماض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك. ومن الأحماض الأروماتية المهمة:

COOH

Benzoic acid

OH COOH

Salicylic acid

CH_3

COOH

P-Toluic acid

وكل هذه أسماء شائعة.

٢ - أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالبا ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك مايلي:

COOH | COOH	COOH | CH_2 | COOH	COOH | CH_2 | CH_2 | COOH	COOH | $(CH_2)_4$ | COOH	COOH COOH
Oxalic acid	Malonic acid	Succinic acid	Adipic acid	Phthalic acid

٣ -الأحماض الدهنية (Fatty acids)، وتحتوي هذه الأحماض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين ١٢ و٢٦ ذرة. وتوجد هذه الأحماض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات، على شكل أسترات الجلسرين ومن هذه الأحماض ما يلي:

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Palmitic acid

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Stearic acid

الخواص الفيزيائية للأحماض الكربوكسيلية :

الأحماض الكربوكسيلية مركبات ذات قطبية عالية، ودرجة غليانها أعلى من درجة غليان معظم المركبات العضوية المقاربة لها في الوزن الجزيئي، ولهذه الأحماض قدرة على إنشاء روابط هيدروجينية في ما بينها كما أن لها القدرة على ما يسمى بظاهرة التجمع الجزيئي عن طريق الروابط الهيدروجينية، وهذا ما يفسر ارتفاع درجات غليانها حتى بالنسبة للكحولات التي لها القدرة أيضا على روابط هيدروجينية. كما يتضح من المثالين التاليين:

HCOOH Formic acid الذي وزنه الجزيئي= ٤٦جم/مول، يغلي عند ١٠٠ْم

بينما C_2H_5OH Ethanol الذي وزنه الجزيئي = ٤٦جم/مول، يغلي عند ٧٨ْم

كما تستطيع الأحماض الكربوكسيلية عمل روابط هيدروجينية مع الماء، وهذا يفسر ذائبيتها العالية في هذا المذيب القطبي، إذ تمتزج الأحماض الكربوكسيلية البسيطة كحامض الفورميك والأستيك، في الماء امتزاجا تاما وبكل النسب، وتقل الذئبية بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب.

مشتقات الحموض الكربوكسيلية :

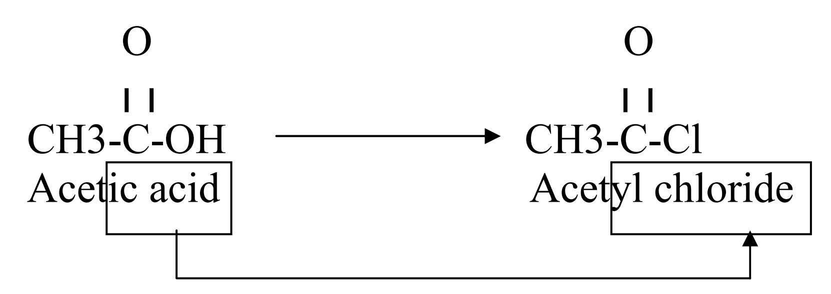
تنشأ مشتقات الحموض الكربوكسيلية نتيجة لاستبدال مجوعة الهيدروكسيل (-OH) في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة أو ذرة أخرى مثل $-NH_2$, Cl^-, $RCOO^-$, $-OR$ فيتكون مشتق الحمض المطابق كالإستر وبلاماء الحمض أو كلوريد الحمض أو الأميد على التوالي، ومن مشتقات الحموض الكربوكسيلية أيضا الأملاح العضوية التي تنشأ من تفاعل الحمض الكربوكسيلية مع القواعد المختلفة كما يتضح من الأمثلة التالية:

مثال وصيغته الكيميائية	نوع المشتق وصيغته الكيميائية
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$ Acetyl chloride	هاليد الحمض $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5$ Ethyl acetate	إستر $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$
$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ Benzamide	أميد الحمض $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$ Acetanhydride	بلا ماء الحمض $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{-}{O}\ \overset{+}{Na}$ Sodium acetate	ملح الحمض $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{-}{O}\ \overset{+}{M}$

تسمية المشتقات الكربوكسيلية:

أولا - تسمية الهاليدات **Acid halides**

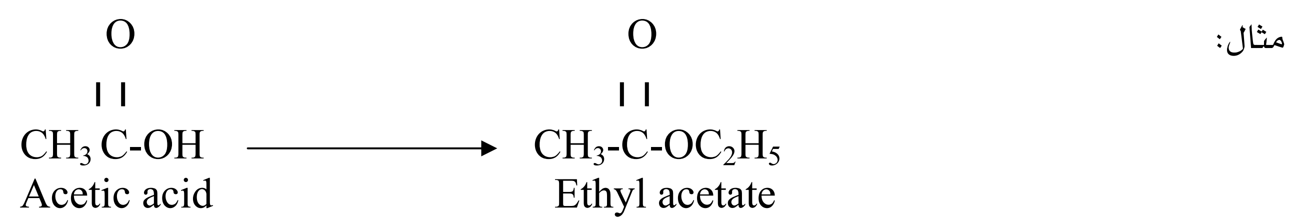
يستبدل المقطع ic acid- في الاسم الشائع أو النظامي للحمض بالمقطع yl halide-، كما يتضح من المثال التالي:



ثانيا - تسمية الأسترات **Esters**

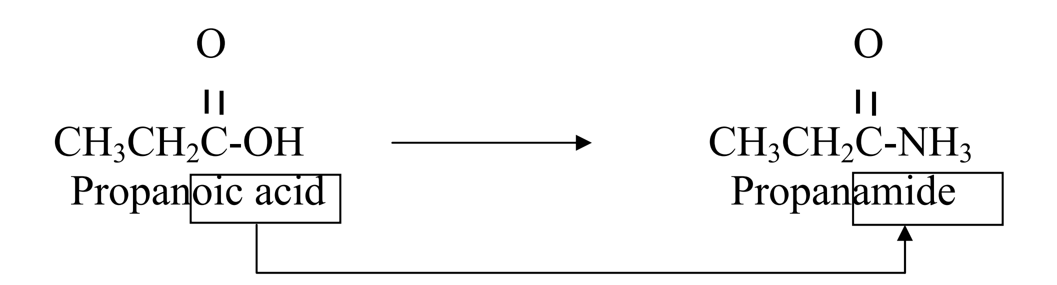
يستبدل المقطع ic acid- في الاسم الشائع أو النظامي بالمقطع ate-، ويبدأ اسم الإستر بذكر اسم المجموعة الألكيلية التي اتت أصلا من الكحول (أي المرتبة بذرة الأكسجين).

مثال:



ثالثا - الأميدات **amids**

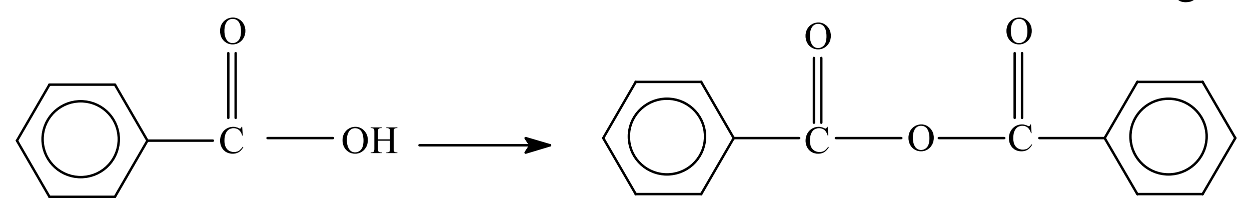
يستبدل المقطع oic acid- في الاسم الشائع أو النظامي بلفظ amide، مثال





رابعا - بلاماءات الحمض **Acid anhydrides**

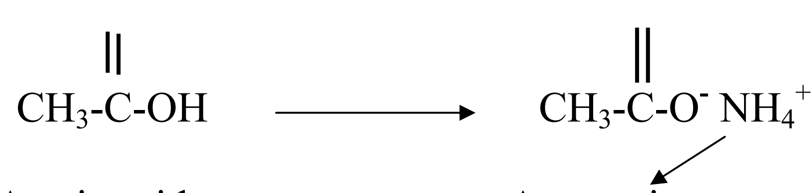
يستبدل المقطع acid بلفظ anhydride



Benzoic acid ⟶ Benzoic anhydride

خامسا - أملاح الحموض **Acid salts**

تتبع الأسترات في طريقة التسمية ، على أن يذكر اسم المعدن أولا بدلا من مجموعة الألكيل الموجودة في الأسترات.

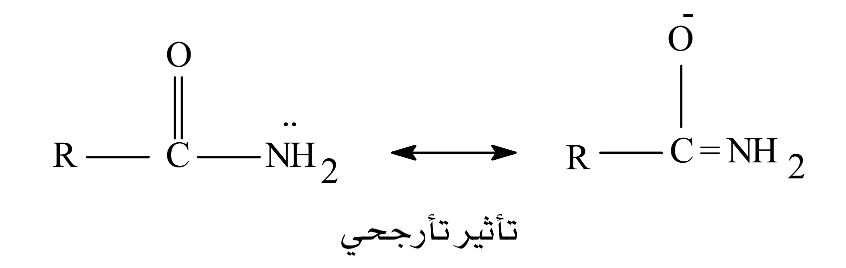


Acetic acid Ammonium acetate

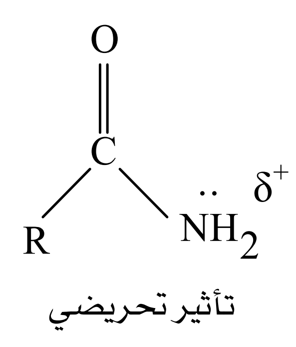
الخواص الفيزيائية لمشتقات الحموض الكربوكسيلية :

تتصف الأسترات و بلاماءات الحموض و هاليدات الحموض الكربوكسيلية بأنها مركبات قطبية ألا أنها لا تمتلك خاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ، لذا فإن درجات غليانها اقل من نظيرتها الحموض الكربوكسيلية أو الكحولات المتقاربة في الوزن الجزيئي، كما أنها اقل ذوبانية في الماء. أما الأميدات (ما عدا الثالثية) فهي تمتاز بدرجات غليان أعلى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولهذا فإن معظم الأميدات صلبة عند درجة حرارة الغرفة.

تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، إي أن محاليلها متعادلة نتيجة لتداخل مجموعة الأمين مع مجموعة الكربونيل من جراء التأثير التأرجحي وكذلك التأثير التحريضي.



تأثير تأرجحي



تأثير تحريضي

ونتيجة للتأثير السابق يكون الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة النيتروجين غير متوفر للتفاعل مع بروتون الحمض مقارنة بالأمينات.

11-9:الأمينات Amines

مقدمة :

الأمينات هي عبارة عن مشتقات الأمونيا تستبدل فيها ذرة هيدروجين (أو أكثر) قد تكون الكيلية (أمينات أليفاتية) أو أريلية (أمينات أروماتية). وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النتروجين والتي تحمل زوجا من الإلكترونات الحرة (غير مشاركة). وتأخذ الأمينات عموما الصيغ العامة التالية R_3N, R_2NH, RNH_2 حيث تعبر R عن مجموعةألكيلية أو أريلية.

تعتبر الأمينات ومشتقاتها ذات أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية إذ تدخل في تلك المجموعات الأمينية في تركيب الحموض الأمينية المكونة للبروتينات وتدخل في تركيب الجزيئات المسؤولة عن الخصائص الوراثية للكائنات الحية كما تدخل في تركيب عدد كبير من العقاقير الطبية (الأدوية) ألا أن الأمينات الأروماتية تعتبر مركبات سامة إذ يمكن أن تمتص عن طريق الجلد مؤدية إلى عواقب وخيمة.

تصنيف الأمينات وتسميتها :

التصنيف:

تنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام كما هو موضح في الجدول التالي:

	1^0أمينات أولية	2^0أمينات ثانوية	3^0أمينات ثالثية
التعريف	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرة كربون واحدة فقط	عندما ترتبط ذرة النتروجين بذرتي كربون	عندما ترتبط ذرة النتروجين بثلاث ذرات كربون
مثال أليفائي	CH_3NH_2 Methylamine	$(CH_3)_2NH$ Dimethylamine	$(C_2H_5)_3N$ Triethylamine
مثال أروماتي	$C_6H_5-NH_2$ Aniline	$C_6H_5-NHCH_3$ N-Methyl aniline	N Pyridine

التسمية:

أولا - الأمينات البسيطة

يمكن تسمية الأمينات الأليفاتية البسيطة بإضافة المقطع amine إلى نهاية الاسم كما يتضح من الأمثلة التالية:

CH_3NH_2
Methyl amine (1^0)

$CH_3-NH(CH_3)$
Dimethyl amine (2^0)

$CH_3-N(CH_3)-CH_3$
Trimethyl amine(3^0)

$CH_3CH_2CH\ NH_3$
Sec-Butyl amine (1^0)

$CH_3CH_2-N(CH_3)-CH_3$
Ethyldimethyl amine (3^0)

أما الأمينات الأروماتية فتسمى كمشتقات للأنيلين كما يتضح من الأمثلة التالية:

NH_2, NO_3
O-Nitroanilhne

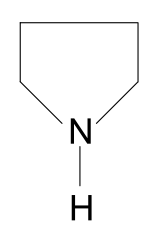
NH_2, Cl, Cl, Cl
2,4,6-Trichloroaniline

$NH(CH_3)$
N-Methyl aniline

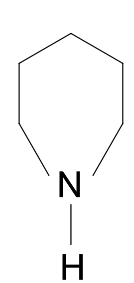
هذا وتعطي بعض المركبات الأمينية أسماء خاصة كما هو الحال في تسمية الأمينوتولوين Aminotoluene الذي يسمى Toluidine مثل باراتولوين P-Toluidine

CH_3—C_6H_4—NH_2 P-Toluidine

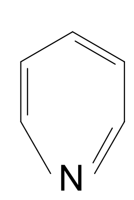
هناك بعض المركبات التي تكون فيها ذرة النتروجين جزاء من حلقة، ويعتبر في هذه الحالة أميناً حلقياً غير متجانس كما يتضح من الأمثلة التالية:



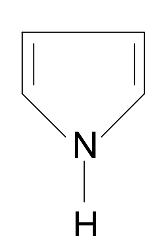
Pyrrolidine



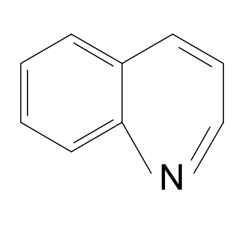
Pipyridine



Pyridine



Pyrrole



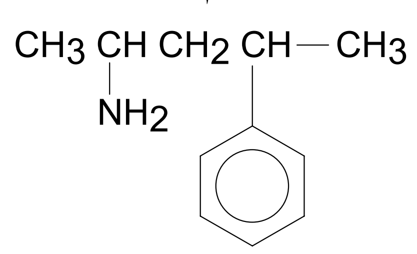
Quinoline

ثانيا - الأمينات المعقدة

في هذه الحالة يتم تطبيق الطريقة النظامية IUPAC حيث تعامل المجموعة الأمينية كفرع يأخذ الاسم Amino وذلك عندما تكون هناك مجموعات وظيفية أخرى في السلسة كالمجموعات الكحولية أو الحمضية والألدهيدية أو الكيتونية، وفي حالة عدم وجود تلك المجموعات فعندئذ ترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الأمين أصغر رقم ممكن كما يلي:

$$CH_3\,CH_2\,CH(NH_2)\,CH_2\,CH(CH_3)\,CH_3$$

5-Methyl -3-aminohexane



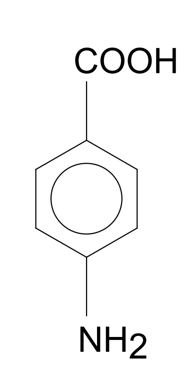
2-Amino-4-phenylpentane

$$H_2N\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,COOH$$

4-Aminobutanoic acid

$$CH_3\,CH(CH_2CH_2CH_2CH_3) — NH — CH_2\,CH_3$$

2-(N-Ethyl amino)hexane



P-Aminobenzoic acid

ثالثا - أملاح الأمينات

يتم تسمية أملاح الأمينات عن طريق استبدال المقطع أمين (Amine) بالمقطع أمونيوم (Ammonium) أو الأنيلين (Aniline) بالأنيلينيوم (Anilinium) ويتبع ذلك اسم الأنيون المرافق كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$(CH_3)_4N^+\ I^-$$

Tetramethyl ammonium iodide

$$C_6H_5NH_3^+\ Br^-$$

Anilinium bromide

الخواص الفيزيائية للأمينات:

الأمينات مركبات قطبية وتتميز المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها بأنها غازات عديمة اللون تذوب في الماء (مكونة محاليل قاعدية) مثل CH_3NH_2, $(CH_3)_2$ NH, $(CH_3)_3$ N, $(C_2H_5)_2$ NH,

أما الأمينات التي تحتوي على عدد كبير نسبيا من ذرات الكربون فقد تكون سائلة (٤ -١١ ذرة كربون).

أو تكون صلبة (أكثر من ١١ ذرة كربون)، وهذه لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الأقل قطبية مثل الأغوال والإيثرات والبنزين. تتميز الأمينات الأولية والأمينات الثانوية بأنها لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، أما الأمينات الثالثية ليس لها القدرة على تكوين

روابط هيدروجينية مع نفسها لعدم ارتباط النتروجين فيها بذرة هيدروجين. هذا وتعتبر درجة غليان الأمينات الأولية والثانوية عالية نسبيا مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية (الهيدروكربونية المطابقة) بسبب وجود القطبية والرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها ولكنها اقل من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية التي لها الوزن الجزيئي نفسه كما يتبين من الجدول

		الوزن الجزيئي	درجة الغليان	الذوبانية في الماء
$CH_3CH_2CH_2$	Propane	٤٤	-٤٢	لايذوب
$CH_3CH_2NH_2$	Ethyl amine	٤٥	١٧	يذوب
CH_3NHCH_3	Dimethyl amine	٤٥	٧و٥	يذوب
$CHCH_2OH$	Ethyl alcohol	٤٦	٧٨	يذوب
HCOOH	Formic acid	٤٦	١٠٠و٥	يذوب

جدول 1-9يبين الخواص الفيزيائية للأمينات مقارنة بغيرها من المركبات العضوية.

وللأمينات البسيطة التركيب رائحة تشبه رائحة الأمونيا بينما تشبه رائحة الأمينات الأكثر حجما ، ورائحة السمك الميت. أما محاليل الأمينات في الماء فقاعدية ، إذ تغير لون تباع الشمس الأحمر إلى الأزرق.

الأسئلة:

١) عرف ما يلي مع الأمثلة حيث يلزم:

أ) الكيمياء العضوية. ب) هيدروكربون. جـ)مجموعة وظيفية.

د) مجموعة الألكيل. هـ) كحول ثانوي. و) أمين اروماتي.

٢)أعط أسماء IUPAC مناسبة للمركبات التالية:

أ) $CH_3\underset{|}{C}HCH_2\underset{|}{C}HCH_3$ (مع مجموعتي CH_3 متفرعتين) ب) $CH_3CH_2CHCH{=}CH_2$

جـ) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ د) (حلقة بنزين عليها NO_3 و Cl)

هـ) $CH_3CH(OH)CH_3$ و) CH3-C(=O)-H

٣) اكتب صيغ بنائية لكل مما يأتي:

أ) ميثيل أثيل إيثر. ب) ميتا- نيزوحمض بنزويك.

جـ) فورمأميد. د) أثيل مثيل أمين.

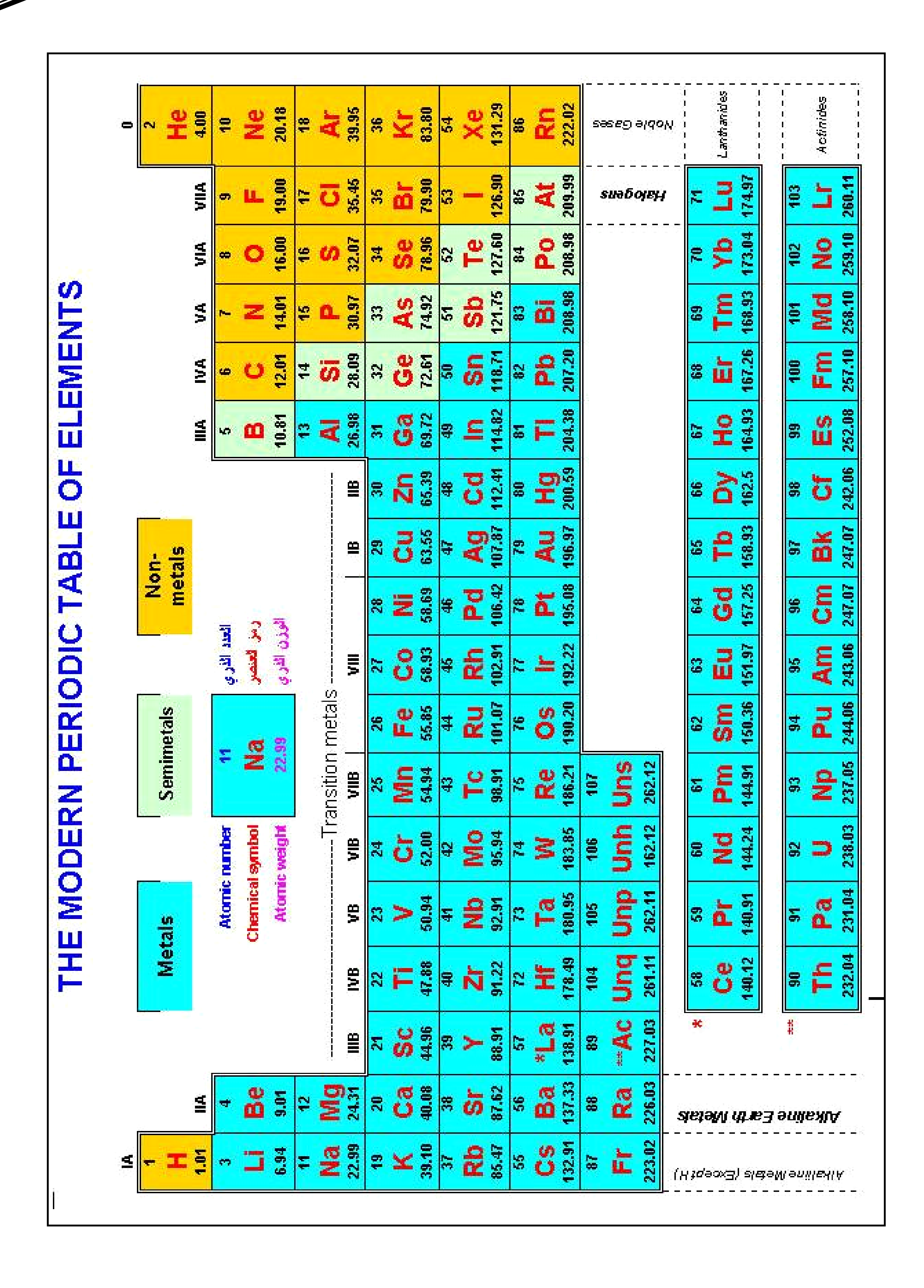
٤) علل لما يأتي:

أ) ارتفاع درجات غليان الكحولات.

ب) درجات غليان الألدهيدات وألكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة لها في الوزن الجزيئي.

جـ) تختلف الأميدات عن الأمينات في كونها مركبات غير قاعدية، أي ان محاليلها متعادلة.

د) الأميدات قواعد ضعيفة.



THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq 261.11	105 Unp 262.11	106 Unh 162.12	107 Uns 262.12											

* Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
** Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 242.06	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 260.11

المراجع

1. Whitten , etal , General Chemistry with Qualitative Analysis , 3rd ed., Saunders college publishing

٢. الكيمياء العامة- احمد بن عبدالعزيز العويس و آخرون- دار الخريجي للنشر و التوزيع ط.٢ ١٤١٧ هـ
٣. سمير مصطفى المدني ، كتاب أساسيات الكيمياء العامة ، (منشورات جامعة الملك سعود) ١٤١٨ هـ
٤. حسن محمد الحازمي و محمد إبراهيم الحسن ، كتاب الكيمياء العضوية ، مكتبة الخريجي ١٤١١ هـ

المحتويات

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS